ETUDES DE DYNAMIQUE CHIMIQUE

UNITED STATES AIR FORCE
CAMBRIDGE RESEARCH CENTER
GEOPHYSICS
RESEARCH LIBRARY

Ch 100

ETUDES

DE

DYNAMIQUE CHIMIQUE

PAR

J. H VAN 'T HOFF.

AMSTERDAM,
FREDERIK MULLER & Co.
1884.

ETUDES

DE

DYNAMIQUE CHIMIQUE

PAR

J. H. VAN 'T HOFF.

AMSTERDAM,
FREDERIK MULLER & Co.
1884.

Chem
QD
73
H6

A la mémoire de mon élève

JAN JACOB VAN VALKENBURG,

décédé le 4 Décembre 1883.

TABLE DES MATIÈRES.

INTRODUCTION.

Les progrès généraux, réalisés dans une science, parcourent deux phases distinctes : à l'origine, toute recherche scientifique est d'ordre descriptif ou systématique ; elle devient plus tard d'ordre rationnel ou philosophique. Il n'en a pas été autrement de la chimie en tant que science pure, c'est-à-dire abstraction faite de ses applications.

Dans la première de ces phases les recherches scientifiques se bornent à rassembler et à coordonner les matériaux qui forment le fonds d'une science. Ainsi elles conduisent en chimie à la découverte des corps nouveaux, à la connaissance de leur composition chimique et de leurs propriétés, en vue d'élargir le domaine de la science, d'assigner à chaque corps une place convenable dans la classification générale, et d'arriver à pouvoir distinguer ces corps les uns des autres. Si les recherches se sont étendues dans cette phase à l'étude des relations entre les propriétés des corps différents ou entre leur composition chimique, cela a été uniquement pour les besoins de la classification.

Dans la seconde phase de développement les recherches ne se bornent plus à rassembler et à coordonner les matériaux, mais elles passent aux relations de causalité. L'intérêt primitif que l'on avait pour un corps nouveau a disparu, tandis que la connaissance de sa composition chimique et de ses propriétés, maintenant d'une valeur bien plus grande, devient le point de départ dans la découverte des relations de causalité.

L'histoire de toute science se résume dans l'évolution de la période descriptive vers la période rationnelle.

Les recherches d'ordre rationnel en chimie ont été caractérisées, dans ces derniers temps, par une tendance marquée à relier la formule de constitution d'un corps à ses propriétés. Cette direction se justifie par ce que la formule de constitution d'un corps n'est pas seulement l'expression symbolique de sa composition, mais révèle, quoique encore d'une manière imparfaite, la nature intime de la matière dont ce corps est constitué. Comme toutes les propriétés d'un corps résultent de cette nature intime de la matière, on prévoit facilement qu'un jour la formule de constitution pourra, par un développement ultérieur, nous indiquer au juste et dans toute leur étendue les propriétés du corps qu'elle réprésente.

Il y a dans ces recherches deux parties à distinguer. Les propriétés qu'on se propose de relier à la formule de constitution, peuvent être du domaine physique ou du domaine chimique. Il suffit de citer les travaux bien connus de M. Brühl et de M. Menschutkin pour caractériser ces deux parties.

Le chimiste allemand en effet essaye de relier une propriété physique, le pouvoir réfringent, à la formule de constitution d'un corps, tandisque M. Menschutkin, se plaçant du point de vue des propriétés chimiques, cherche la relation de cette formule avec l'aptitude à l'éthérification des acides et des alcools différents.

Or les travaux qui viennent d'être cités relèvent en même temps le grand avantage que présentent les propriétés physiques dans la recherche de leurs relations avec la formule de constitution. Plusieurs de ces propriétés ont été ramenées, par les travaux des physiciens, à leur expression caractéristique et constante. Ainsi M. Brühl a pu étudier sous ce rapport la »réfraction spécifique'', expression caractéristique et constante du pouvoir réfringent d'un corps; ce sont les valeurs de cette »réfraction spécifique'' qui ont été déter-

minées pour différents corps et comparées avec les formules de constitution. Il est évident dès lors qu' une relation trouvée de cette manière ne peut plus être le résultat accidentel de circonstances spéciales, de la température p. e., parce qu'on a eu soin de comparer des grandeurs constantes qui ne varient pas avec les circonstances.

Il en est autrement pour ce qui concerne les propriétés chimiques. Afin de connaître les difficultés que l'on rencontre alors il n'y a qu'à considérer les recherches de M. Menschutkin. Le chimiste russe a chauffé des mélanges d'acide et d'alcool à 155^0 et il a déterminé la »vitesse initiale" ainsi que la »limite" de l'acte chimique; c'est-à-dire les quantités de matière transformée au bout d'une heure et celles qui persistent dans l'état final. Or cette »vitesse initiale" et cette »limite", variant avec la température et avec le volume d'une manière inconnue, les relations quantitatives obtenues ne peuvent avoir qu'une valeur relative, tout intéressantes qu'elles soient d'ailleurs.

Je suis loin de méconnaître le mérite des travaux de M. Menschutkin; la critique porte seulement sur l'état actuel de nos connaissances des propriétés chimiques. Celui-ci ne permet pas d'indiquer les grandeurs caractéristiques et constantes, sur lesquelles l'attention doit se fixer dans toute recherche de relations entre les propriétés chimiques et la formule de constitution. C'est pourquoi j'ai tenté, par le présent travail, de contribuer à améliorer la situation dans la mesure de mes forces.

L'expression »propriétés chimiques" résume les données relatives à la transformation chimique d'un corps, dans toute leur étendue; transformation que ce corps subit, seul ou en présence de corps différents, dans les circonstances les plus diverses. En indiquant jusqu'à quel point ces propriétés sont susceptibles d'une expression précise, on sera conduit à décrire,

en quelques traits, l'état de nos connaissances sur les transformations chimiques en général. Je pourrai de cette manière toucher quelques notions dont la connaissance préalable sera nécessaire.

A cet effet il y a d'abord à relever la distinction à faire entre la *transformation chimique totale* et la *transformation chimique limitée*. La première s'énonce en peu de mots: c'est la transformation chimique généralement connue, caractérisée par un changement total d'une substance (*système initial*) en d'autres qui en diffèrent (*système final*).

L'équation chimique traduit cette transformation en indiquant dans son premier membre le système initial et, dans le second, le système final; comme par exemple:

$$Cl_2 + H_2 = 2\,Cl\,H$$

La transformation limitée, dont nous devons la connaissance à Berthollet, est caractérisée par ce qu'elle s'arrête avant d'être totale. Dans l'état final on trouve donc une partie des corps primitifs inaltérés en présence de corps nouvellement formés; c'est ainsi que dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'azotate de soude on a une transformation, conduisant à l'acide nitrique et au sel marin, mais cette transformation ne porte jamais sur la totalité des corps primitivement employés.

Les observations de ce genre sont devenues de plus en plus nombreuses et la transformation limitée se retrouve maintenant dans toutes les parties de la chimie. Or M. Pfaundler a relié ces deux phénomènes dans une seule conception en considérant la limite observée comme le résultat de deux transformations contraires, conduisant l'une dans l'exemple cité, à la formation du sel marin et de l'acide nitrique, l'autre, à l'acide chlorhydrique et à l'azotate de soude. Cette considération que l'expérience vérifie, justifie l'expression *d'équilibre chimique*, dont on se sert pour caractériser l'état final des réactions limitées. Je proposerai de traduire cette xpressio n par le symbole suivant:

$$HCl + NO_3Na \rightleftarrows NO_3H + ClNa$$

Je remplace donc, pour ces cas, dans l'équation chimique, le signe = qui, en réalité, n'exprime pas seulement l'égalité, mais montre aussi le sens de la transformation, par le signe $\rightleftarrows$. Celui-ci exprime clairement qu'un acte chimique s'accomplit en même temps dans deux sens opposés.

Le fait de l'équilibre chimique, qui n'avait été constaté d'abord que dans des cas exeptionnels, s'est montré par la suite d'une généralité surprenante. Il paraît, en un mot, être l'expression générale de la fin de toute transformation chimique. Combien de fois, en effet, les transformations, que l'on a crues totales, ne se sont-elles pas révélées n'être qu'un état d'équilibre entre deux systèmes, dont l'un, à la vérité, l'emportait de telle manière sur l'autre que ce dernier échappait facilement à une observation superficielle?

Il s'attache par conséquent un intérêt général aux lois qui régissent l'équilibre chimique. Nous aurons à mentionner en premier lieu les découvertes, qui ont montré comment les équilibres chimiques sont reliés aux phénomènes physiques, et nous signalerons ensuite la théorie de M. M. Guldberg et Waage sur cette matière.

C'est en étudiant l'équilibre qui s'établit entre le calcaire chauffé et ses produits de décomposition, d'après le symbole:

$$CO_3Ca \rightleftarrows CO_2 + CaO$$

que M. Debray découvrit que l'acide carbonique atteignait pour une température donnée, une tension maximum fixe. Cette circonstance, qui rappelle d'ailleurs le phénomène de la vaporisation en vase clos, où la vapeur atteint aussi une tension maximum fixe à une température donnée, s'est retrouvée depuis dans tous les cas analogues, c'est-à-dire dans tout équilibre chimique, caractérisé par la coexistence de corps solides et de corps gazeux et que l'on appelle pour cela *équilibre chimique hétérogène*.

Cette *ressemblance de l'équilibre chimique hétérogène et de la vaporisation* a été étendue par M. Horstmann. Dans le phénomène physique de la vaporisation la quantité de chaleur absorbée se déduit, d'après les principes de la *thermodynamique*, de l'accroissement de la partie vaporisée sous l'influence de l'élévation de la température. M. Horstmann a prouvé qu'un calcul analogue conduit aussi à connaître la quantité de chaleur, absorbée dans une transformation chimique. Il suffit de tenir compte de l'accroissement que cette transformation éprouve par l'élévation de la température.

Remarquons ici que M. Berthelot, en développant les vues de M. Thomsen, rattache aussi la transformation chimique au phénomène calorique qui l'accompagne, mais d'une manière tout différente. Pour lui, une transformation se produit dès qu'elle s'accompagne d'un développement de chaleur (*principe du travail maximum*).

M. M. Guldberg et Waage se sont placés à un tout autre point de vue dans leurs »Etudes sur les affinités chimiques." Reprenant la découverte de Berthollet, savoir: que la quantité de matière (*masse*) a une influence sur l'état final de l'équilibre, et que, dans le cas cité plus haut, si la quantité d'acide chlorhydrique augmentait, la portion d'azotate décomposée serait plus grande aussi, ils ont introduit dans la science des notions précises sur la grandeur de l'influence de cette quantité de matière. Les auteurs voyent, à cet effet, dans l'équilibre chimique, le résultat de l'égalité de deux forces opposées, produites par l'affinité dans les deux systèmes. Ces forces sont considérées comme proportionnelles à la quantité dans l'unité de volume (*masse active*) des corps qui constituent le système. Les relations obtenues ainsi se trouvent d'accord, non seulement avec les données d'expériences exécutées par les auteurs, mais aussi avec celles que M. Thomsen et M. Ostwald ont fait de leur côté.

Ajoutons que des relations, identiques à celles de M. M. Guldberg et Waage, ont été obtenues depuis par M. Horstmann en partant des principes de la *thermodynamique*. M.

Pfaundler de son côté est parvenu à des résultats semblables en appliquant à la chimie le calcul de la probalité de la *rencontre des molécules* dans un espace donné.

Ce qui précède a trait à l'état final de la transformation chimique. Il y a un deuxième point que je vais toucher maintenant, savoir: la manière dont cet état final est atteint. Il est évident que cette question se ramène à l'étude des *transformations lentes*. Celles-ci se prêtent en effet aux études expérimentales: elles permettent de déterminer la relation qui existe entre le temps et la grandeur de la transformation, tandis que, si cette transformation s'accomplit presque instantanément, la connaissance de l'état final nous sera seule possible.

Les recherches de la transformation lente, entreprises d'abord par M. M. Bunsen et Roscoe dans l'étude de la combinaison de l'hydrogène au chlore sous l'influence de la lumière, ont été depuis le sujet de nombreux travaux, dont la tendance est difficile à résumer en peu de mots. Je me bornerai donc à citer les travaux de M. M. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, Lemoine, Buchanan, Kajander, Boguski, Urech, Harcourt, Menschutkin, Ostwald, Wright et Warder. Au point de vue théorique il y a dans quelques unes de ces recherches une tendance plus ou moins marquée à ramener la vitesse de transformation à la grandeur de la *masse active* de M. M. Guldberg et Waage.

Me proposant d'étudier, en premier lieu, dans ce travail la *marche de la transformation chimique*, mes expériences se rapporteront donc au dernier point rappelé. J'ai adopté pour la théorie, non la notion des masses actives, notion que j'ai du abandonner dans le cours de mes expériences, mais les considérations suivantes:

Si une transformation chimique s'accomplit dans une seule molécule, comme dans le cas de la décomposition du chlorure d'ammonium:

$$ClNH_4 = ClH + NH_3$$

il y aura proportionnalité entre la quantité qui se transforme dans un temps donné, et la quantité totale. J'appellerai un acte chimique de cette nature *transformation unimoléculaire.* Si, au contraire, l'action mutuelle de plusieurs molécules est nécessaire à la transformation, comme dans la formation de l'acide chlorhydrique ou dans celle de l'eau:

$$Cl_2 + H_2 = 2\,ClH$$
$$O_2 + 2\,H_2 = 2\,OH_2$$

la nécessité de la rencontre des molécules intervient dans la marche de la transformation: en effet, il y aura alors une proportionnalité entre la quantité de matière transformée dans un temps donné et la fréquence de ces rencontres. J'appelle cet acte chimique *bi- ou trimoléculaire* selon le nombre des molécules nécessaires pour l'action mutuelle.

Il m'a paru que ces conclusions valaient la peine d'être vérifiées par l'expérience. Il était nécessaire de choisir judicieusement, à cet effet, la réaction à étudier, afin de n'avoir affaire qu'à un seul et même mécanisme de transformation. Il fallait donc éviter les cas, compliqués par l'accomplissement de plusieurs transformations consécutives ou simultanées; les transformations simples et totales, qui ont été étudiées, ont prouvé que cette prévision était fondée. Je poserai donc dès à-présent comme principe:

»La marche d'une transformation chimique est caractérisée uniquement par le nombre de molécules, dont l'action mutuelle produit la transformation."

C'est à ce nombre que doit se relier la division naturelle des réactions, pour lesquelles je propose l'emploi des termes uni-, bi-, tri- et multimoléculaire. (*Première Partie. La transformation chimique normale.*)

La vérification expérimentale de ce principe a conduit à la connaissance d'actions secondaires, qui tendent à masquer le vrai caractère de la transformation chimique. C'est ainsi que

j'ai été conduit à une étude expérimentale des actions perturbatrices, entreprise en vue de pouvoir me débarasser de leur influence. (*Deuxième Partie. Actions perturbatrices.*)

Après avoir écarté ces actions perturbatrices, le principe de la relation entre la marche de transformation et le nombre de molécules se prêtera à l'application. Je suis arrivé, de cette manière, à pouvoir déduire, de mes observations sur la marche des transformations, le nombre de molécules qui y correspond, lorsque ce nombre était inconnu. Les méthodes, que j'ai employées à cet effet, permettent de résoudre les problèmes de ce genre dans toute leur étendue. (*Troisième partie. Applications.*)

Je me suis occupé ensuite de la question de *l'influence de la température sur la transformation chimique.* Ce problème ne pouvait être abordé qu'après possession de notions précises sur la marche de la transformation chimique à une température donnée.

Ce résultat, ayant été atteint dans la première partie de mon travail, il était naturel de m'occuper aussi de ce dernier problème, surtout en présence de l'intérêt élevé qui s'attache à la connaissance de l'influence de la température sur la transformation chimique.

Le point de départ se trouve ici dans l'expérience, abstraction faite de toute idée préconçue. C'est ainsi que les diverses réactions qui m'avaient servi dans l'étude de la marche des transformations, ont été étudiées sous ce point de vue à des températures différentes. (*Première partie. Données expérimentales.*)

Cependant comme la solution d'un problème avance peu par les seules données d'expérience, qui ne se rattachent pas à un point de vue général, j'ai tâché de remédier à cet inconvénient en faisant usage des principes de la thermodynamique. La relation entre la vitesse de transformation et la température obtenue s'est montrée d'accord avec les données de l'expérience. (*Deuxième partie. Relation entre la température et la valeur de k.*)

Il résulte de là que la température influe sur la vitesse de transformation d'une manière continue et non brusque. Or, il y a une contradiction évidente entre ce résultat et les notions généralement adoptées en fait de température d'inflammation; ces notions admettent en effet l'existence d'une température à laquelle la transformation, insensible jusque-là, commence d'une manière subite. Cette contradiction a conduit à une considération plus approfondie des phénomènes d'inflammation, qui l'a mise d'accord avec la relation signalée entre la température et la vitesse de transformation. (*Troisième partie. Température d'inflammation.*)

Enfin je me suis occupé de *l'équilibre chimique.* Tout ce qui concerne cet équilibre est en effet du plus haut intérêt pour la connaissance de la transformation chimique. Cet intérêt résulte d'abord de la connexion de ces deux phénomènes, signalée par M. Pfaundler, l'équilibre chimique n'étant que le résultat de deux transformations contraires. Ensuite cet intérêt résulte aussi de la possibilité d'appliquer les principes de la thermodynamique aux questions d'équilibre chimique, comme l'a indiqué M. Horstmann. C'est en vertu de ces deux rapprochements que l'équilibre chimique est le lien, qui attache les études de la transformation chimique à une base aussi sûre que la thermodynamique.

Me proposant d'envisager l'équilibre chimique d'une manière aussi générale que possible, je me suis trouvé dans la nécessité de compléter l'état de nos connaissances à cet égard, qui comprenaient déjà *l'équilibre hétérogène et homogène*, en y ajoutant une troisième forme, *l'équilibre des systèmes condensés*, dont les lois seront étudiées au point de vue théorique et expérimental. Cette forme d'équilibre chimique se trouvera intimément liée au phénomène physique de la fusion et de la solidification.

Dans toutes ces considérations l'attention a été fixée plus spécialement sur ce qui relie la transformation au phénomène thermique qui l'accompagne. Les résultats, fournis sous ce rapport, par *l'application des principes de thermodynamique*,

ont toujours été trouvés d'accord avec les données de l'expérience.

C'est ainsi que pendant le cours de mes expériences j'ai rencontré à plusieurs reprises le *principe du travail maximum* et, sans méconnaître la grande valeur qui me paraît attachée à ce principe pour la prévision de phénomènes nombreux, ma conviction est que, dans la forme actuelle que lui à donnée M. Berthelot, il doit encore céder le pas devant les conséquences rigoureuses de la thermodynamique, que M. Horstmann a introduites en chimie. Le travail se termine par l'énoncé d'une conclusion de thermodynamique, qui, susceptible d'une interprétation quantitative, et corroborée par l'expérience, me paraît présenter les avantages du principe du travail maximum sans en contenir les défauts:

»Tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace par un abaissement de la température du côté de celui des deux systèmes, dont la formation développe de la chaleur." (*Principe de l'équilibre mobile.*)

Il me reste un devoir, agréable à remplir, celui de remercier M. Schwab pour l'aide excellent qu'il m'a donné dans l'exécution de plusieurs des recherches expérimentales, qui seront résumées plus loin.

ABRÉVIATIONS.

A. C. Annalen der Chemie und Pharmacie.
A. P. Annales de Chimie et de Physique.
B. B. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
C. r. Comptes rendus de l'Académie.
C. S. Journal of the chemical Society.
J. P. Journal für praktische Chemie.
P. A. Poggendorff's Annalen.
P. R. Proceedings of the Royal Society.
P. T. Philosophical Transactions.

J'aurai souvent à citer deux travaux executés dans mon laboratoire et publiés sous les titres:

D. S. Bijdrage tot de kennis der estervorming. L. C. Schwab.

D. R. De temperatuur der allotropische verandering van de zwavel en haar afhankelijkheid van den druk. L. Th. Reicher.

MARCHE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE.

PREMIÈRE PARTIE.

LA TRANSFORMATION CHIMIQUE NORMALE.

I. La transformation unimoléculaire (décomposition de l'acide dibromosuccinique).

La plus élémentaire des transformations chimiques simples est celle qui peut se produire dans la molécule isolée; c'est-à-dire, quand pour la réaliser, l'action mutuelle de plusieurs molécules n'est pas nécessaire. Que ce soit une transformation isomérique ou une décomposition, la marche en est caractérisée par la loi que nous allons faire connaître; c'est pour cela que j'appelle cet acte chimique la transformation unimoléculaire.

En effet l'expérience démontrera que, dans le cas décrit, il y a proportionnalité entre la quantité transformable et la quantité transformée, supposition que traduit la forme algébrique:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = k\,C$$

C concentration (quantité dans l'unité de volume),
t temps,
k constante.

La transformation étudiée à cet effet a été celle de l'acide

dibromosuccinique en acides bromhydrique et bromomaléique, traduite par l'équation:

$$C_4H_4O_4Br_2 = BrH + C_4H_3O_4Br.$$

Elle avait été observée par M. Brandowski [1]) et Petri [2]), et une étude préalable m'a montré qu'elle a la simplicité désirée. En effet, comme l'exige l'équation ci-dessus, l'acide dibromosuccinique [3]) augmente son titre acide de moitié quand sa solution aqueuse est chauffée à 100^0:

Titre initial	10,835
» au bout de 3 heures $^1/_4$ . .	16,265
» » » » 4 » » . .	16,3

Remarquons qu'une étude plus approfondie indiqua des transformations que n'exprime pas l'équation citée, et qui élèvent le titre régulièrement d'un peu plus de la moitié (50,28 pCt.), mais la déviation a été négligée par suite de la petitesse de cet excès.

Si l'on accepte que la transformation de l'acide dibromosuccinique se fait avec la simplicité indiquée, il sera facile de déterminer par le titre d'une solution d'acide en décomposition, la partie non transformée dans l'unité de volume. En effet, on a la relation:

$$C_n = C_1\left(3 - \frac{2\,T_n}{T_1}\right)$$

---

1) B. B. XII. 344.

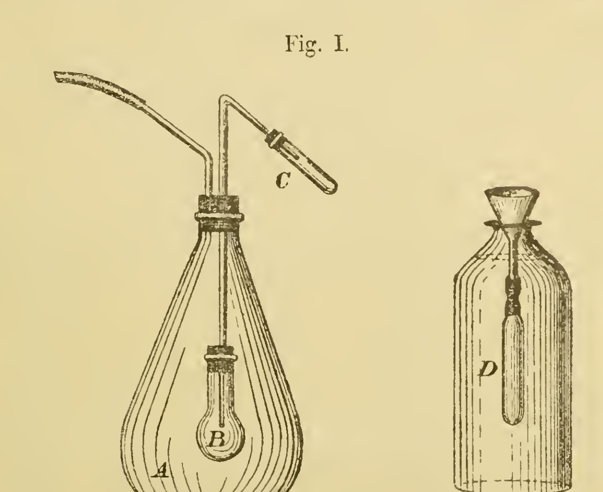
2) A. C. CXCV. 62.

3) 0,201 Grammes de l'acide employé, préparé d'après M. Petri (l. c. 57), étaient neutralisés par 8,02 cM^3 de baryte (0,182 normal), tandis que le calcul exige 8,007 cM^3.

C_1 et T_1 concentration et titre initials,
C_n et T_n concentration et titre après une transformation partielle.

L'appareil qui a servi à déterminer ce titre de temps en temps, pour une solution aqueuse d'acide dibromosuccinique chauffée à 100⁰, est indiqué par la Fig. I. Le flacon *A* contient, au commencement de l'expérience, 300 cM^3 d'eau

Fig. I.



chauffée à 100⁰; l'éprouvette *B*, chargée de 3,696 grammes d'acide dibromosuccinique, y est écrasée à un moment donné; la dissolution se fait instantanément par une agitation vive, et au bout d'intervalles connus, le liquide est titré. A cet effet on le fait sortir par *C* en soufflant, et on l'introduit ainsi par l'entonnoir dans l'éprouvette *D* (jaugeant de $11^1/_4$ cM^3). Celle-ci plonge dans de l'eau glacée afin de déterminer l'arrêt de la transformation. L'éprouvette est détachée de l'entonnoir, et vidée au moyen du tube *E* dans le vase à titrer.

Les résultats obtenus ainsi sont insérés dans le tableau suivant :

Temps en minutes (t).	Titre de $11^1/_4$ cM³ par la baryte 0,0894 normal (T).	$k = \frac{1}{t}\, l \frac{T_1}{3T_1 - 2T_n}$ ($T_1 = 10{,}21$).
0	10,21 (calculé)	—
2	10,53	0,0141
4	10,79	131
6	11,05	13
8	11,25	124
10	11,55	132
13	11,94	138
16	12,29	142
19	12,53	138
22	12,84	143
26	13,03	134
30	13,3	135
34	13,57	137
39	13,71	129
45	14,05	135
52	14,32	137
60	14,52	135
71	14,69	128
90	15,03	139

Pour contrôler, par ces données, l'équation différentielle posée au commencement de ce chapitre:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = k\,C$$

il s'agit de l'intégrer.

Remarquons à cet effet que, d'une part, la transformation a eu lieu à volume constant, de sorte que la dérivée partielle $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)$ devient totale $\left(\frac{d\,C}{d\,t}\right)$, et que, d'autre part, le maintien des circonstances initiales permet d'admettre la constance de k. On obtient alors:

$$-\log C = k\,t + \text{Constante}\ ^{1)}.$$

Eliminant la constante d'intégration et ramenant les concentrations aux titres, au moyen de la relation:

$$C_n = C_1\left(3 - \frac{2\,T_n}{T_1}\right)$$

on obtient:

$$k = \frac{1}{t}\,l.\frac{C_1}{C_n} = \frac{1}{t}\,l.\frac{T_1}{3\,T_1 - 2\,T_n}$$

Ces valeurs ont été calculées et indiquées dans la troisième colonne du tableau; leur constance démontre que les exigences de l'équation différentielle sont remplies.

Terminons en indiquant une conclusion générale de ce que nous venons d'observer; conclusion qui du reste, vu la nature de la transformation unimoléculaire, n'a rien d'étonnant:

La quantité transformée est indépendante du volume occupé par ce qui se transforme.

---

1) Dans cette équation k répond à $^1/_{2,303}$ de sa valeur première.

Supposons en effet dans deux expériences la même quantité initiale (Q), occupant deux volumes différents (V_1 et V_2), il est facile d'entrevoir que les quantités non transformées (X_1 et X_2), au bout d'un même intervalle t, seront égales dans les deux cas. L'application de l'équation:

$$k\,t = l.\,\frac{C_1}{C_n}$$

donne:

$$k\,t = l.\,\frac{\frac{Q}{V_1}}{\frac{X_1}{V_1}} = l.\,\frac{Q}{X_1} \quad \text{et} \quad k\,t = l.\,\frac{\frac{Q}{V_2}}{\frac{X_2}{V_2}} = l.\,\frac{Q}{X_2}$$

$$\text{d'où } \frac{Q}{X_1} = \frac{Q}{X_2} \text{ donc } X_1 = X_2.$$

II. La transformation bimoléculaire (action du chloracétate de soude sur la soude caustique).

Aussitôt qu'une transformation exige l'action mutuelle de plusieurs molécules la nécessité de la rencontre de ces molécules joue un rôle, ce qui distingue la transformation, que j'appelle multimoléculaire, de celle qui a été le sujet du chapitre précédent. L'action mutuelle de deux molécules seulement, la transformation bimoléculaire en un mot, en présente le cas le plus simple, et comme alors le nombre de rencontres dans l'unité de volume est également proportionnel à la concentration des deux corps dont il s'agit, on obtient la relation:

$$-\frac{\partial\, C_{\prime}}{\partial\; t} = k_{\prime}\, C_{\prime}\, C_{\prime\prime} \quad \text{et} \quad -\frac{\partial\, C_{\prime\prime}}{\partial\; t} = k_{\prime\prime}\, C_{\prime}\, C_{\prime\prime}$$

$C_{\prime}$ et $C_{\prime\prime}$ concentrations,
t temps,
$k_{\prime}$ et $k_{\prime\prime}$ constantes.

Ce chapitre sert à démontrer par l'expérience l'exactitude de cette prévision; les recherches que je vais résumer ont été exécutées par M. Schwab dans mon laboratoire.

La transformation étudiée a été celle que subit le chloracétate de soude par l'action de la soude caustique avec formation de glycolate sodique et de sel marin, traduite par l'équation:

$$C_2\,H_2\,Cl\,O_2\,Na + Na\,O\,H = C_2\,H_3\,O_3\,Na + Na\,Cl.$$

Elle avait déjà été étudiée par M. Buchanan [1]), dont une communication particulière m'a appris que le mélange des corps cités dans le rapport indiqué a perdu sa réaction alcaline au bout de 24 heures (dans une solution aqueuse à 100^0) comme l'exige l'équation chimique. Il y a plus, un calcul, ayant comme point de départ les expériences de M. Buchanan, démontre que la marche de la transformation répond sensiblement à l'équation différentielle posée plus haut.

Il faut toutefois observer que la formation d'un peu de diglycolate de soude peut avoir lieu, et, ce qui est plus grave, que le chloracétate de soude se transforme quoique lentement en glycolate dans sa solution aqueuse sans que la soude caustique intervienne [2]).

Si l'on accepte que la transformation étudiée est conforme à l'équation chimique, on peut déterminer la quantité de matière non transformée dans l'unité de volume par le titre alcalin d'une solution en décomposition. En vue du développement de la relation entre ces deux grandeurs, il s'agit de signaler la simplification qui résulte de l'emploi du chloracétate et de la soude caustique sous le rapport moléculaire. En effet c'est dans ce cas spécial que, pendant la transformation, le rap-

---

1) B. B. IV. 863.

2) B. B. IV. 340.

port des concentrations entre les corps cités est constant, et que, par un choix convenable d'unités, on n'a affaire qu' à une seule concentration. Cette concentration, se rapportant également au chloracétate et à la soude, je l'ai appelée concentration du système; elle se trouve être proportionnelle au titre alcalin:

$$C_n = C_1 \frac{T_n}{T_1}$$

C_1 et T_1 concentration et titre initials,
C_n et T_n concentration au bout d'une transformation partielle.

L'expérience a été exécutée au moyen de *l'appareil*, Fig. I. Le flacon A était muni au commencement de 553,9 cM^3 d'une lessive de soude, contenant 1,9935 grammes de Na O H [1]), chauffée à 100°; dans l'éprouvette B se trouvaient 2,3542 grammes d'acide chloracétique [2]). A un moment déterminé l'éprouvette a été écrasée, et comme le rapport moléculaire entre l'acide et la soude est de 1 : 2, l'agitation du liquide conduit au mélange de chloracétate et de soude dans le rapport désiré. Au bout d'intervalles connus la détermination du titre se fait sur $17^3/_4$ cM^3 comme dans le cas précédent.

---

[1]) Préparé au moyen de l'amalgame de sodium.

[2]) 1,3879 Grammes de cet acide étaient saturés par 18,18 cM^3 de soude (0,8077 normal), tandis que le calcul exige 18,2 cM^3.

Les résultats obtenus ainsi sont insérés dans le tableau suivant [1]:

Temps en minutes (t).	Titre de $17^3/_4$ cM³ par l'acide sulfurique $^1/_{20}$ normal (T).	$k=\frac{1}{(t_n-t_2)C_2}\left(\frac{T_2-T_n}{T_n}\right)$ $t_2=4$ $T_2=14{,}9$ $C_2=0{,}042$.
0	15,97 (calculé)	(0,399)
4	14,9	—
13	14,1	0,15
23	13,3	15
33	12,75	138
63	11,15	136
93	10	131
123	8,95	133
153	8	138
183	7,3	138
258	5,95	141
318	5,15	144
378	4,55	145

[1]) La valeur de k n'a pas été calculée au moyen de la concentration initiale, mais au moyen de celle observée au bout de 4 minute ($C_2 = 0{,}042$); on élimine ainsi une irrégularité dans la marche de transformation que présente la première période par l'état imparfait du mélange et la chaleur développée par la neutralisation. Ces actions accélèrent la transformation de manière à tripler la valeur de k (0,399).

Pour contrôler par ces données les équations différentielles, posées en tête de ce chapitre:

$$-\frac{\partial C_{\prime}}{\partial t} = k_{\prime} C_{\prime} C_{\prime\prime} \quad \text{et} \quad -\frac{\partial C_{\prime\prime}}{\partial t} = k_{\prime\prime} C_{\prime} C_{\prime\prime}$$

il s'agit d'observer que, par l'introduction de la simplification qui résulte du rapport moléculaire entre le chloracétate et la soude, elles se ramènent à une seule:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = k C^2$$

C étant la concentration du système.

Passant ensuite à l'intégration, la constance du volume rend totale la dérivée partielle $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)$ et l'on obtient:

$$\frac{1}{C} = k t + \text{Constante.}$$

Éliminant la constante d'intégration et faisant usage de la relation:

$$C_n = C_1 \frac{T_n}{T_1}$$

on obtient:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C_n} - \frac{1}{C_1}\right) = \frac{1}{t\, C_1}\left(\frac{T_1 - T_n}{T_n}\right)$$

Il est nécessaire d'insister sur une différence bien marquée entre ce résultat algébrique et son correspondant du chapitre précédent:

$$k = \frac{1}{t}\left(l. \frac{1}{C_n} - l. \frac{1}{C_1}\right) = \frac{1}{t}\, l. \frac{T_1}{3\, T_1 - 2\, T_n}$$

En effet tandis que dans la transformation unimoléculaire

la valeur de k ne dépend que du choix de l'unité de temps (t), sa valeur dans la transformation bimoléculaire dépend en outre de l'unité de concentration (C).

Ayant reçu de M. Warder l'invitation de contribuer à la détermination des unités dans les recherches dynamiques, je propose [1]) comme *unité de concentration* le poids moléculaire du système, en Kilogrammes, dans le Mr^3.

Pour la réaction étudiée l'unité de concentration revient donc à la présence de 116,22 K^0 de chloracétate de soude et 39,95 K^0 de soude caustique par Mr^3. La solution employée qui occupe 555,58 cM^3 et qui contient 2,3545 grammes d'acide chloracétique a donc, dans l'état initial, la concentration 0,04497.

C'est après l'introduction de cette unité que les valeurs de k ont été calculées et insérées dans la troisième colonne du tableau; elles accusent une constance satisfaisante.

Il reste une observation concluante à faire qui caractérise la différence de marche dans les transformations uni- et bimoléculaire:

La quantité transformée dépend, dans le cas bimoléculaire, du volume occupé par ce qui se transforme.

Cette conclusion se conçoit immédiatement par suite de la nécessité de la rencontre qui distingue de sa congenère cette transformation bimoléculaire.

---

[1]) Ce choix d'unité se trouvera justifié dans un chapitre suivant par des relations avec la théorie mécanique de la chaleur.

III. La transformation bimoléculaire. Influence du volume moléculaire.

L'ordre dans lequel les résultats sont résumés ne sera pas toujours celui dans lequel ils ont été obtenus. J'ai toujours conduit plusieurs recherches simultanément, reprenant tantôt l'une tantôt l'autre. L'ordre chronologique amènerait, dans mon exposé, une confusion que je tiens à épargner au lecteur; celui-ci voudra donc bien me pardonner si quelque phénomène se présente d'une manière un peu inattendue. C'est pour ce motif que j'introduis *l'action accélérante du sel marin sur la transformation du chloracétate par la soude* [1]). Cela étant il est évident que la marche de la transformation étudiée dans le chapitre précédent n'est pas normale; en effet les données obtenues dans la première partie de la réaction se rapportent à une solution aqueuse, tandis que celles qui ont été obtenues dans une période plus avancée, sont affectées par l'influence accélérante du sel marin formé dans la réaction.

M. Schwab [2]) a remédié à cet inconvénient en étudiant la *transformation*, *autant que possible*, *dans une solution aqueuse;* il employait à cet effet des liquides de diverses concentrations initiales.

L'acide chloracétique fut mélangé avec une lessive de soude caustique dans le rapport $C_2H_3ClO_2 : 2NaOH$; la formation de glycolate était évité par un refroidissement suffisant. Cinq liquides ont été obtenus à moyen de cette solution; ils contenaient respectivement 32, 16, 8, 4 et 2 grammes d'acide chloracétique par litre. Ils furent scellés dans des tubes ou dans des ballons jaugeant de 5, 7, 14, 30 et 50 cM^3 pour les cinq séries différentes; après immersion de six tubes de chaque série dans l'eau bouillante pendant un temps déter-

---

1) Deuxième Partie. Actions perturbatrices.

2) D. S. 5.

miné, le titre, obtenu à l'aide de l'acide sulfurique ($^1/_{20}$ normal), donna la grandeur de la partie non transformée.

Les valeurs moyennes de k, obtenues ainsi pour diverses concentrations, ont été les suivantes:

Valeur de k.	Concentration $= C$.
0,18	0,2
0,163	0,099
0,14	0,059
0,128	0,038
0,131	0,015

Ces résultats revèlent une déviation qui, dans les recherches du chapitre précédent, restait cachée, et qui pourtant est de nature fondamentale. On voit en effet la valeur de k diminuer avec la concentration jusqu'à un certain terme (0,13) pour rester ensuite constante.

Du côté pratique, c'est-à-dire si l'on envisage seulement ce qui est nécessaire pour obtenir une marche de transformation régulière, il s'agit donc de remarquer que *l'équation bimoléculaire :*

$$\frac{1}{C} = kt + \text{constante}$$

se réalise seulement pour les concentrations faibles. La concordance entre ce qu'exige cette équation et les données de l'expérience devient satisfaisante pour une concentration, inférieure à 0,038. Je l'appelle *concentration gazeuse* parce qu'elle ne s'éloigne pas trop de celle (0,023) qu'aurait le mélange chloracéto-sodique à l'état gazeux, dans les conditions normales de pression et de température.

Ce résultat pratique a conduit à une série d'expériences, qui servaient à connaître la marche de la transformation dans un liquide peu concentré (0,04984 concentration initiale); elles ont été exécutées avec un soin particulier dans des ballons scellés:

Temps en minutes (t)	Titre de 30 cM³. à l'acide sulfurique. (T).	$k = \frac{1}{t C_1} \left(\frac{T_1 - Tn}{Tn} \right)$
0	25,25	—
45	19,55	0,1300
90	16	0,1289
180	11,7	0,1291

On voit que la constance de k ne laisse rien à désirer.

Mon but, la réalisation des conditions de la transformation normale, étant atteint pour ce cas-ci, la question pourrait en rester là. Or c'est la *nature fondamentale de la déviation indiquée* qui me porte à aller plus loin et à en découvrir le côté théorique. En effet l'équation bimoléculaire supposant le nombre des rencontres dans l'unité de volume proportionnel à la quantité de chacun des corps qui se transforment, implique, par là, une condition que l'expérience ne saurait réaliser, savoir: l'absence de volume dans les corps en question et par conséquent l'identité des molécules à des points matériels.

Il me semble que la non-réalisation de cette condition est l'origine de la déviation observée. D'une part cette déviation disparaît lorsque la concentration est assez faible, c'est-à-dire lorsque le volume des corps agissants est très-petit comparativement au volume total. D'autre part cette déviation a lieu dans le sens prévu, k augmentant avec la concentration. Enfin cette déviation est du même ordre de grandeur que celle que donne le calcul, abstraction faite du dissolvant, pour l'influence du volume moléculaire sur le nombre de rencontres, k étant en vertu du calcul inversément proportionnel à $2 - 3\,C$.

IV. Transformations multimoléculaires. Simplicité des réactions chimiques. Cas particuliers. Transformation de l'acide chloracétique dans sa solution aqueuse. Décomposition du chlorure d'azote.

En suite des concordances précédentes nous pouvons faire un pas de plus et résoudre l'équation différentielle pour les cas plus compliqués.

Supposons, à cet effet, une *transformation, dûe à l'action mutuelle de n molécules;* dans ce cas on peut poser une série de n équations :

$$-\frac{\partial C_{,}}{\partial t} = k_{,} C_{,} C_{,,} \text{ etc. } C_n, \text{ etc.}; -\frac{\partial C_n}{\partial t} = k_n C_{,} C_{,,} \text{ etc. } C_n$$

$C_{,}$ etc. C_n concentrations des corps agissants,
$k_{,}$ etc. k_n constantes,
t temps.

Ces équations se trouvent ramenées à une seule par suite de la présence des corps dans la proportion suivant laquelle ils se transforment; en indiquant alors par C la concentration du système on obtient:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = k C^n$$

et l'intégration produit, en supposant le volume et les circonstances invariables:

$$\frac{1}{C^{n-1}} = kt + \text{Constante.}$$ [1])

Il m'eût été agréable d'avoir pu réaliser par l'expérience les différents cas que comprend cette équation, si l'on y pose $n = 3$, 4 etc., c'est-à-dire, d'avoir pu réaliser des marches de

---

[1]) Le valeur de k est ici $^1/_{1-n}$ de celle qu'elle avait dans l'équation différentielle.

transformation tri-, quadrimoléculaire etc. J'ai tenté la chose à diverses reprises maisi je n'ai réussi qu'en partie.

Les tentatives infructueuses ont eu pourtant un résultat de quelque intérêt. En effet, il n'est pas difficile de trouver des équations chimiques, qui impliquent l'action mutuelle de trois, quatre molécules et plus p. e.:

$$4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2$$

seulement l'expérience m'a convaincu que le plus grand nombre de ces équations ne donne qu'une idée très-fausse du mécanisme de la transformation, et traduit seulement des relations quantitatives. Ce *mécanisme* s'est montré extrêmement simple; il est *presque toujours uni- ou bimoléculaire*, et il se traduit, dans l'exemple choisi, par:

$$AsH_3 = As + 3\,H.$$

J'ai posé ce résultat après l'étude plus ou moins approfondie de la marche des réactions indiquées plus loin, qui, d'après les équations chimiques ordinaires, semblent tri- ou quadrimoléculaires, et parmi lesquelles la première seulement paraît réaliser le mécanisme complexe qu'implique l'équation:

Trimoléculaire.

1. Polymérisation de l'acide cyanique:

$$3\,CNOH = C_3N_3O_3H_3.$$

2. Polymérisation de l'oxyde de méthylène:

$$3\,CH_2O = C_3H_6O_3.$$

3. Formation du carbamate d'ammonium:

$$2\,NH_3 + CO_2 = CO_2N_2H_6.$$

4. Formation du carbonate acide d'ammonium:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = CO_3NH_5.$$

5. Formation de l'eau:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O.$$

6. Oxydation de l'hydrogène sulfuré:

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + S_2.$$

7. Oxydation de l'hydrogène phosphoré:

$$PH_3 + 2\,O_2 = PO_4H_3.$$

8. Transformation des hypobromites:

$$3\,BrOK = 2\,BrK + BrO_3K.$$

Quadrimoléculaire.

9. Décomposition de l'hydrogène arsénié:

$$4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2.$$

10. Décomposition de l'hydrogène phosphoré:

$$4\,PH_3 = P_4 + 6\,H_2.$$

11. Formation de l'ammoniaque:

$$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3.$$

Je reviendrai plus tard sur quelques unes de ces recherches.

Si d'une part la transformation chimique a, quant au nombre de molécules qui y pennent part, une plus grande simplicité que ne le fait soupçonner l'équation chimique, il y a d'autre part des transformations dont la marche a une simplicité plus grande que ne l'exige le nombre de molécules.

Ces *cas particuliers* tiennent à ce que les équations:

$$l.\frac{1}{C} \text{ ou } \frac{1}{C^{n-1}} = kt + \text{constante}$$

se rapportent à des circonstances spéciales, savoir à:

1°. La présence des corps dans les proportions suivant lesquelles ils se transforment.

2°. La constance du volume.

La non-réalisation de l'une de ces deux conditions conduit à une marche de transformation unimoléculaire dans deux cas faciles à réaliser, où il ne s'agit pourtant pas de la transformation d'une molécule indépendamment de tout autre. Chacun de ces cas sera traité séparément.

1⁰. *Non-réalisation de la proportion nécessaire. Transformation de l'acide chloracétique dans sa solution aqueuse.*

Cette réaction est évidemment multimoléculaire; c'est ce qu'indique l'équation:

$$C_2 H_3 Cl O_2 + H_2 O = C_2 H_4 O_3 + H Cl.$$

La marche de transformation devient pourtant unimoléculaire, quand, au lieu du mélange des corps en proportion convenable, l'acide chloracétique se trouve en présence d'un grand excès d'eau.

Cette transformation, étudiée déjà par M. Buchanan [1]), a été l'objet de recherches exécutées sous ma direction dans le but indiqué. Une solution contenant 4 grammes d'acide chloracétique par litre a été introduite dans des tubes scellés, jaugeant de 15 cM^3, dans l'eau bouillante pendant un intervalle déterminé. Après refroidissement brusque pour arrêter la transformation le titre acide du liquide (déterminé à l'aide de l'ammoniaque $^1/_{10}$ normal) servait au calcul de la concentration au moyen de la relation:

$$C_n = C_1 \frac{2\,T_1 - T_n}{T_1}$$

C_1 et T_1 concentration et titre initials,
C_n et T_n concentration et titre au bout d'une transformation partielle.

Les résultats sont traduits par le tableau suivant:

---

[1]) B. B. IV. 340.

Temps en heures. $\frac{t}{60}$	Titre (T).	$k = \frac{1}{t} l. \frac{C_1}{C_n} = \frac{1}{t} l. \frac{T_1}{2T_1 - T_n}$.
0	12,9	—
2	13,45	0,000158
3	13,9	195
4	14,2	192
6	14,6	17
10	15,8	184
13	16,4	176
19	17,6	173
25	18,5	165
$34^1/_2$	20,5	187
43	20,65	155
48	21,3	159

La marche de la transformation se rapproche donc de celle qui a été appelée unimoléculaire. Ce résultat était à prévoir en considérant la relation:

$$- \frac{\partial C_I}{\partial t} = k_I C_I C_{II}$$

où C_I se rapporte à l'acide chloracétique, C_{II} à l'eau. Ce dernier restant à peu près intact pendant la transformation, on est conduit à:

$$- \frac{\partial C_I}{\partial t} = k C_I.$$

2⁰. *Non-réalisation de la constance du volume. Décomposition du chlorure d'azote.*

Si l'on envisage dans la transformation unimoléculaire, au lieu de la variation de la concentration, que donne l'équation:

$$l\frac{1}{C} = kt + \text{constante}$$

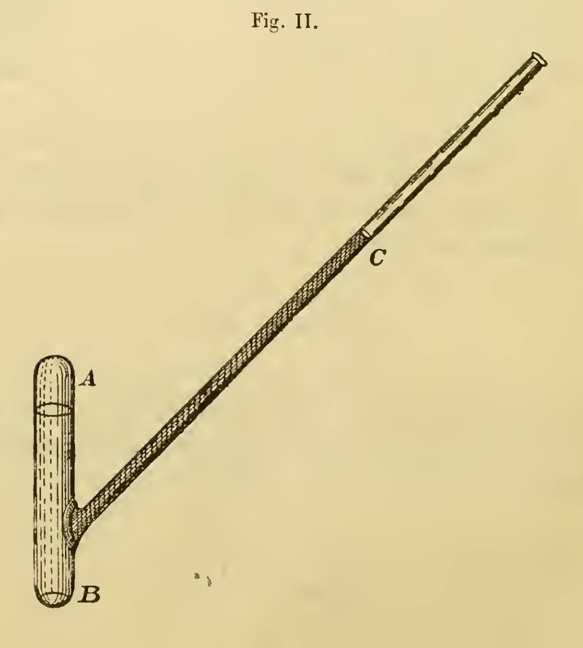
la variation de la quantité totale (Q), la forme de l'équation reste inaltérée:

$$l\frac{1}{Q} = kt + \text{constante.}$$

Or toute transformation, quelque soit le nombre de molécules qui y prennent part, obéit à cette dernière loi, si le volume diminue proportionnellement à la quantité totale. Cette condition se trouve réalisée p. e. dans la décomposition du chlorure d'azote. En effet voici le résultat que j'ai obtenu par l'étude de la marche de cette transformation.

L'appareil Fig. II employé dans cette recherche, fut placé

Fig. II.



dans l'obscurité et dans l'eau; le chlorure d'azote B se trouva en-dessous de l'éprouvette A B, remplie d'eau jusqu'au commençement du tube C qui est muni d'un repère; le chlore qui se produit dans la décomposition, se dissout dans l'eau, tandis que l'azote s'élève jusqu'en A, déplaçant un volume égal d'eau (V), qui se mesure à l'aide du repère cité. Le volume développé total étant de 28,5 la quantité de chlorure d'azote non décomposée est proportionnelle à $28{,}5 - V$.

Les résultats sont insérés dans le tableau suivant:

Temps en heures t.	Volume de l'azote V.	$k = \frac{1}{t} l. \frac{Q_1}{Q_n} = \frac{1}{t} l. \frac{28{,}5}{28{,}5 - V}$.
0	0	—
1	2	0,032
$2^1/_4$	7	54
4	10	47
5	11	42
6	13	44
$10^1/_2$	19	45
22	26	48
29	$28^1/_2$	—

Pour contrôler la concordance avec l'équation citée:

$$l \frac{1}{Q} = kt + \text{constante}$$

la constante d'intégration a été éliminée et la proportionnalité entre Q et $28{,}5 - V$ introduite, d'où résulte:

$$k = \frac{1}{t} l \frac{Q_1}{Q_n} = \frac{1}{t} l \frac{28{,}5}{28{,}5 - V}.$$

Le résultat du calcul est satisfaisant.

MARCHE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE.

DEUXIEME PARTIE.

ACTIONS PERBURBATRICES.

Chap. Ier. Actions perburbatrices dans les liquides.

I. Influence du milieu sur la vitesse de transformation. Action de contact.

La transformation chimique ne s'accomplit avec la simplicité indiquée, que dans des cas assez rares. La vitesse d'une réaction subit, en effet, à un tel point les influences les plus diverses que l'étude de la marche de la transformation revient, en grande partie, à celle des actions perturbatrices. C'est pour ce motif que ces actions sont traitées d'une manière spéciale dans ce travail.

On n'a pas pour objet de traiter, dans ce chapitre spécial, les causes d'irrégularité, évidentes par elles-mêmes, par exemple: l'état non homogène des corps qui doivent se transformer mutuellement, le développement de chaleur qui accompagne la réaction, l'apparition de transformations secondaires, etc. C'est sur les actions perturbatrices moins évidentes que je désire porter mon attention.

Ayant pris comme point de départ la marche normale de la transformation, il est clair que dans l'étude des actions perturbatrices, il conviendra de s'occuper d'abord de la transformation qui s'accomplit au sein de liquides; c'est dans ces circonstances en effet que ces actions sont encore peu sensibles et faciles à écarter, tandis que l'étude des gaz pré-

sente, sous ce rapport, bien plus de difficultés; celle-ci ne pourra être abordée que plus tard.

A la vérité, si une transformation s'accomplit dans un liquide, on ne rencontre qu'une seule cause d'irrégularité qui mérite une étude spéciale ici, savoir: *l'influence du milieu* sur la vitesse de la réaction. Il va sans dire que, si cette influence est réelle, les données relatives à la transformation chimique ne seront plus comparables entre elles dans les diverses phases de son accomplissement, le milieu étant modifié peu à peu par l'accumulation des produits de la réaction. Toute étude de la marche de la transformation deviendra dès lors illusoire si l'on n'a éliminé, au préalable, l'influence de cette action perturbatrice.

Or l'influence du milieu sur la vitesse d'une transformation en voie d'accomplissement est des plus réelles et des plus considérables, même si une action chimique, ou toute autre analogue, capable de faire prévoir en quelque sorte cette influence paraît exclue; donc, à mon avis, ce qu'on appelle *action de contact* est réelle. Ma conviction sera justifiée par un choix judicieux fait parmi les observations déjà connues, ainsi que par des expériences exécutées en temps et lieu, enfin par des considérations mécaniques.

Les *observations* nombreuses de l'influence du milieu sur la vitesse de la transformation reviennent, pour la plupart des cas, à des actions tout naturelles de ce milieu; elles n'obligent donc nullement à admettre une action aussi mystérieuse que celle du contact. C'est ainsi que les trois catégories suivantes d'*observations* me paraissent *dépourvues de toute valeur* pour trancher la question posée:

1°. Il y a d'abord les *actions* du milieu qui sont évidemment *de nature chimique.*

2°. Ensuite, les observations faites dans un *état non homogène* des corps en transformation; celles-ci sont encore peu décisives. En effet, et ceci se rapporte aux actions de la nature de celles qu'accomplit la mousse de platine, il y

toujours lieu de soupçonner dans des condensations locales, l'origine toute naturelle d'un changement de vitesse de transformation. Ensuite, et ce point se rapporte aux expériences de M. Boguski [1]) sur la vitesse de la dissolution du calcaire dans les acides dilués, un changement de milieu (produit par l'addition de certains sels p. e.) peut favoriser le renouvellement de l'acide transformé autour du calcaire, et influer ainsi sur la vitesse d'une toute autre manière que par le contact.

3⁰. Enfin, dans plusieurs observations faites à l'aide des liquides, il y a lieu à considérer la possibilité d'une *action du milieu sur le nombre de rencontres des molécules* qui s'y transforment. En effet, une variation de la vitesse de diffusion, ou, en d'autres termes, l'état plus ou moins visqueux du liquide, doit influer sur la vitesse de la transformation sans que le contact y soit pour quelque chose.

Les *observations* suivantes *qui échappent aux objections signalées,* me paraissent établir l'action du milieu par sa seule présence :

1⁰. *L'oxydation du phosphore* est influencée, dans sa vitesse, d'une manière étonnante par différents gas. Elle ne se produit plus p. e., dans l'air, après addition de $^1/_3$ d'hydrogène sulfuré, $^1/_{50}$ d'éther, $^1/_{450}$ d'éthylène, $^1/_{1000}$ d'hydrogène phosphoré, $^1/_{1820}$ de pétrole, $^1/_{4444}$ d'essence de térébenthine. Il me semble peu probable qu'on ait affaire ici à des actions purement chimiques, bien que cette opinion se soit encore fait jour dernièrement [2]).

2⁰. La vitesse de *décomposition de l'ammoniaque* à une température élevée est réduite à 4 pCt. par la présence de la vapeur mercurielle, à 2 pCt. par celle de la vapeur d'eau [3]).

3⁰. En étudiant la *combinaison de l'hydrogène avec le chlore*,

---

[1]) B. B. IX. 1646.

[2]) S. C. XXXV. 419. L'hydrogène phosphoré liquide présente un phénomène analogue. Phil. Mag. (3). V. 408.

[3]) A. C. CXXXI. 129.

sous l'influence de la lumière, M. M. Bunsen et Roscoe [1]) ont vu la vitesse de transformation réduite:

jusqu'à	38 pCt.	par	$^{6}/_{1000}$ d'hydrogène	
	10 »		$^{5}/_{1000}$ d'oxygène	
	60 »		$^{10}/_{1000}$ de chlore	

4⁰. La *formation de l'ozone* à l'aide de l'effluve électrique est rendue impossible par des traces de chlore, tandis qu'elle se trouve favorisée par l'azote, par l'hydrogène et par le fluorure de silicium [2]).

5⁰. M.M. Berthelot et Péan de St. Gilles [3]) ont trouvé qu'un excès d'alcool ralentissait *l'éthérification* de l'acide acétique, de telle manière qu'une molécule de ce dernier était transformée au bout de 4 heures à 100⁰:

jusqu'à	28 pCt.	par	2	molécules d'alcool.
	18 »		5	
	1 » [4])		10	

6⁰. M. Menschutkin [5]) a trouvé, de son côté, qu'un excès d'*aniline* ralentissait sa propre *action sur l'acide acétique*, de telle manière qu'une molécule de ce dernier était transformée en acétanilide au bout de 15 minutes à 155⁰:

jusqu'à	35 pCt.	par	1	molécules d'aniline.
	29 »		2	

---

1) P. A. C. 499, 501, 502.

2) C.r. XCI. 762.

3) A. P. (3) LXVI. 90.

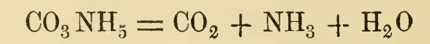
4) D. S. 37.

5) B. B. XV. 1618.

Dans le cours de mes expériences enfin, il s'est produit deux phénomènes qui méritent d'être cités ici.

En premier lieu j'ai observé que *la formation du carbamate d'ammonium, à l'aide de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, est accélérée par la présence de vapeurs d'eau et ralentie au contraire par les vapeurs alcooliques.*

Avant de décrire ces observations j'insiste sur ce que la vapeur d'eau n'intervient pas ici par la production du carbonate d'ammonium, qu'elle rend possible. Des recherches spéciales m'ont appris, en effet, que le mélange d'eau, d'ammoniaque et d'acide carbonique, qu'on obtient en volatilisant le carbonate d'ammonium acide, suivant l'équation :



$$CO_3NH_5 = CO_2 + NH_3 + H_2O$$

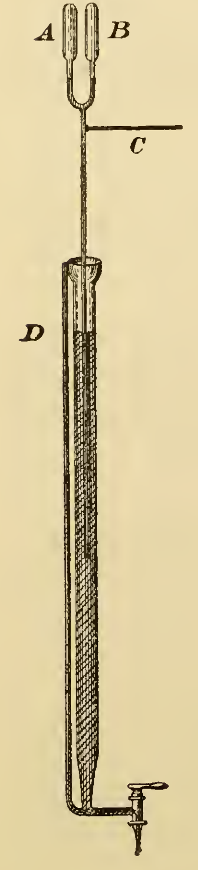
produit d'abord, avec une vitesse très-grande, le carbamate d'ammonium :

$$CO_2 + 2\,NH_3 = CO_2N_2H_6$$

et ensuite, avec une lenteur extrême, le corps cité d'abord :

$$CO_2N_2H_6 + H_2O = CO_3NH_5 + NH_3.$$

Fig. III.



L'appareil A B C qui m'a permis d'observer l'influence accélérante des vapeurs d'eau, ainsi que l'influence ralentissante des vapeurs alcooliques sur la formation du carbamate, est indiqué par la Fig. III. La partie latérale *C* est chargée de carbamate, puis fermée à la lampe, et tout l'appareil, rempli de mercure, se trouve placé dans celui que contient la burette *D*. En chauffant le carbamate, le mélange d'acide carbonique et d'ammoniaque produit va déplacer le mercure dans les compartiments *A* et *B*; après introduction de ce mélange en quantité suffisante, on passe à

l'étude de la formation du carbamate, en vue de comparer les vitesses avec lesquelles elle s'accomplit dans *A* et dans *B*.

La pression, qu'exerce le mélange gazeux dans les deux compartiments, est donc déterminée de temps en temps, tandis qu'on a soin de tenir constant le volume que ce mélange occupe, en faisant écouler le mercure de la burette au moment que ce liquide va entrer dans *A* ou dans *B*. Si le remplissage a été bien conduit on obtient une parfaite égalité des vitesses de la transformation dans les deux compartiments. Cela établi, une petite fiole contenant la trace d'eau (0,0002 grammes, c'est-à-dire 4 pCt. du carbamate employé) qui peut se volatiliser à froid dans l'espace disponible, est introduit dans *A*; les deux compartiments sont chauffés ensuite (dans un bain d'air) de manière à décomposer le carbamate qui en couvre les parois; ainsi l'on obtient de nouveau le mélange d'acide carbonique et d'ammoniaque dans *A* et dans *B*, avec la seule différence que produit dans *A* la présence de vapeurs d'eau.

Or, cette différence se traduit d'une manière manifeste dans la vitesse de la transformation qui s'accomplit dans les deux compartiments, si on les expose à la température ordinaire: la vitesse est doublée à peu près par la présence de la vapeur d'eau dans le compartiment *A*.

On a établi d'une manière analogue l'influence ralentissante des vapeurs d'alcool, tandis que l'air, employé même en quantité considérable, n'influe guère.

En second lieu je cite les résultats des expériences exécutées dans mon laboratoire par M.M. Schwab, Reicher et par moi-même, sur *l'influence du milieu sur la vitesse des transformations dont la marche a été étudiée*. Ces expériences avaient été exécutées dans un but spécial, mais elles se sont bornées à renforcer en moi la conviction que, dans l'étude de la marche de la transformation on doit porter la plus grande attention sur l'influence du milieu sur la vitesse de la transformation qui s'y accomplit. Il résulte en effet de ces expériences que:

1⁰. La présence du sel marin ralentit la transformation de l'acide dibromosuccinique à 100⁰;

2⁰. Elle accélère l'action de la soude sur le chloracétate de soude à 100⁰;

3⁰. Elle accélère encore cette action à froid;

4⁰. Elle ralentit au contraire à froid l'action de la soude sur l'acétate d'éthyle;

5⁰. La présence du sulfate de soude accélère l'action de la soude sur le chloracétate de soude.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

Réactions étudiées.	Valeurs de *k* dans des milieux différents.				
	1.	2.	3.	4.	5.
A . . .	0,0167	0,0162	0,0153		
B . . .	0,015	0,0188	0,0213	0,0169	0,0192
C . . .	0,000019	0,000023	0,000029		
D . . .	2,25	2,16	1,93		

A. Transformation de l'acide dibromosuccinique à 100°.

B et *C*. Transformation du mélange chloracétosodique à 100⁰ et à froid.

D. Saponification de l'acétate d'éthyle par la soude à 9⁰.

1. Solution aqueuse.

2 et 3. Solutions contenant 17,8 et 35,6 grammes de NaCl par litre.

4 et 5. Solutions contenant 40,363 et 80,726 grammes de $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ par litre.

On est tenté de compléter ces observations par d'autres, dans lesquelles l'action de contact du milieu intervient, quoique d'une manière moins évidente à cause de la possibilité d'actions d'autre nature. Je préfère pourtant leur substituer les considérations suivantes.

Observons d'abord qu'*il est matériellement nécessaire que le milieu influe* sur l'équilibre de la molécule qui s'y trouve, et que le changement du milieu provoque p. e. une modification légère dans la position relative des atomes dont cette molécule se compose; or, en présence de l'extrême facilité avec laquelle l'aptitude d'une molécule pour une transformation varie avec le moindre changement survenu dans cette molécule [1]), il est naturel de voir cette aptitude influencée par le seul fait de l'entourage.

Citons à côté de cette observation les recherches de M. Landolt [2]) sur la *variation du pouvoir rotatoire* d'un corps en suite de sa dissolution dans des liquides dont l'action chimique est peu probable, comme p. e. dans le cas de l'essence de térébenthine, dissoute dans l'alcool, la benzine ou l'acide acétique. En effet pour les chimistes qui voient dans le pouvoir rotatoire une conséquence de la constitution moléculaire (même en dehors de toute hypothèse spéciale) la variation de ce pouvoir sera une indication du changement de l'équilibre de la molécule. Je reproduirai textuellement le passage dans lequel M. Landolt lui-même exprime sa manière de voir à ce sujet [3]):

»Es ist denkbar, dass wenn zwischen die Molecüle einer aktiven Substanz (Terpentinöl) andere Molecüle (Alkohol) treten, dadurch eine gewisse Modification in der Structur der ersteren hervorgebracht wird und zwar in der Weise, dass an jedem Molecül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raum, sowie die Art der Atombewegungen sich ändert."

En résumé, l'expérience et la théorie concourent à admet-

---

[1]) Ceci se montre clairement dans le fait de la réaction unimoléculaire lente; la lenteur y prouve en effet que plusieurs molécules, dans des circonstances apparemment identiques, diffèrent néanmoins d'une manière telle qu'une partie seulement subit la transformation dans un moment donné.

[2]) Das optische Drehungsvermögen. 1879.

[3]) l. c. 59.

tre l'action de contact dans les études dynamiques, c'est-à-dire l'influence du milieu, dûe à sa seule présence, sur la vitesse des réactions; la plus grande attention devra donc être portée sur cette influence dans l'étude de la marche des transformations.

II. Influence de la pression sur la vitesse de la transformation.

Il y a peu à ajouter aux actions perturbatrices qui dans les liquides donnent lieu à une déviation de la marche normale de la transformation; c'est l'influence du milieu qui demande, sous ce rapport, à être principalement considérée. Rappelons qu'il ne s'agit pas ici des causes d'irrégularité évidentes par elles mêmes, et que l'influence du volume, occupé par le corps qui se transforme, a été signalée comme action perturbatrice dans la première partie de ce travail. Or, en vue d'expériences qui seront citées plus tard, il était nécessaire de porter une attention plus spéciale encore sur l'influence de la pression sur la vitesse de la transformation des liquides ou des solides. En effet il ne peut exister aucun doute quant à la *réalité de cette influence.* A côté des considérations théoriques qui obligent de l'admettre, on rencontre encore des résultats d'expériences les plus décisives sous ce rapport:

M. Reicher [1]) a démontré, dans mon laboratoire, qu'une pression de 16 atmosphères produisait la transformation du soufre monosymétrique en soufre rhombique à 96^0, température à laquelle sous pression ordinaire cette transformation a lieu en sens invers. La combinaison du soufre et de l'arsénic avec plusieurs métaux a été réalisée par M. Spring [2])

---

1) D. R. 89.

2) Bulletins de l'Académie royale de Belgique. V.

à l'aide de pressions très-élevées. On connaît enfin la production d'une multitude de transformations par le choc [1]).

Seulement la *question*, que je me suis posée ici, est *plus restreinte,* et n'a en vue que de savoir s'il est nécessaire d'avoir égard, dans l'étude de la vitesse, à la pression, produite à 150° dans des tubes scellés contenant des solutions aqueuses. La réponse à cette question est négative.

Fig. IV.

Cette proposition est justifiée d'abord par les expériences de M. M. Berthelot et Péan de St. Gilles [2]). La partie éthérifiée d'un mélange d'alcool et d'acide, se trouve presque égale dans trois couples d'expériences, où la pression seule a varié :

1 Atmosphère.	50 Atmosphères.
0,059	0,056
0,128	0,126
0,494	0,487

J'ai trouvé qu'il en était de même pour *l'influence d'une pression de* 6 *atmosphères sur la vitesse de transformation de l'acide dibromosuccinique* en solution aqueuse à 100°. Cette solution a été introduite dans l'eau bouillante dans des couples de tubes scellés de deux constructions différentes ; d'une part dans des tubes scellés ordinaires, d'autre part dans des tubes représentés par la Fig. IV. Ces derniers contenaient de l'éther dans la partie *A*, et, séparée de celui-ci par une colonne mercurielle *B*, la solution

[1]) Meyer. Dynamik der Atome. 1883. 393.
[2]) A. P. (3) LXVI. 45.

d'acide dibromosuccinique C; ils étaient fermés ensuite à la lampe à la partie effilée. Le titre initial (= 1) s'est élevé par la transformation à:

1 Atmosphère.	6 Atmosphères.
1,247	1,229
1,231	1,198

Cette légère différence se trouve encore diminuée si l'on tient compte de ce que les tubes à pression, plus compliqués que les autres, donnent lieu facilement à une légère perte d'acide en les vidant pour fixer le titre.

DEUXIÈME CHAPITRE.

ACTIONS PERTURBATRICES DANS LES GAZ.

I. Grandeur des actions perturbatrices dans les gaz.

Si les actions perturbatrices qui se présentent dans l'étude de la transformation dans les gaz sont traitées séparément de celles que présentent les liquides, cette circonstance ne tient nullement cependant à une différence spécifique que présenteraient les deux cas. Cette division repose uniquement sur le degré différent dans lequel ces actions se font sentir. Dans les liquides elles sont faciles à vaincre et permettent, avec quelque précaution, de déceler le véritable caractère de la marche de la transformation dans toute sa simplicité; il

me paraît par conséquent que les liquides formeront dans l'avenir le matériel des études dynamiques, pour autant qu'il s'agisse des lois qui régissent les vitesses de différentes réactions.

Il en est tout autrement pour les gaz; les irrégularités des réactions jouent ici un rôle tellement prépondérant, et pour cause, que la marche normale de la transformation est souvent très-difficile à réaliser; les gaz me paraissent par conséquent réservés pour l'étude des actions perturbatrices, dont quelques-unes présentent le plus grand intérêt, comme on le verra.

On trouve déjà, en se plaçant au *point de vue historique*, cette différence dans la facilité de réaliser la marche normale de la transformation dans les deux cas cités.

En effet lorsqu'il s'est agi de l'état liquide, j'ai pu trouver dans les études de la marche des transformations, exécutées par d'autres chimistes, plusieurs observations qui répondaient plus ou moins aux conditions voulues par les équations citées; ce fut le cas pour les observations de M. Buchanan sur la transformation du mélange chloracéto-sodique et de la solution aqueuse de l'acide chloracétique [1]), pour celles de M. Urech sur le pouvoir rotatoire double du sucre de lait [2]) et sur l'inversion du sucre de canne [3]), ainsi que pour les recherche de M. Warder sur la saponification [4]).

Il en est autrement lorsqu'il s'agit de transformations chimiques effectuées dans les gaz; les observations exécutées jusqu'ici s'écartent alors énormément des conditions voulues par les équations algébriques; tel est le cas des recherches de M.M. Berthelot et Péan de St. Gilles sur l'éthérification [5]); tel est encore le cas de celles de M. Le-

---

1) B. B. IV. 863.

2) B. B. XV. 2457.

3) B. B. XVI. 2270.

4) The American chemical Journal. III.

5) A. P. (3) LXVI. 53.

moine sur la formation et la transformation de l'acide iodhydrique [1]).

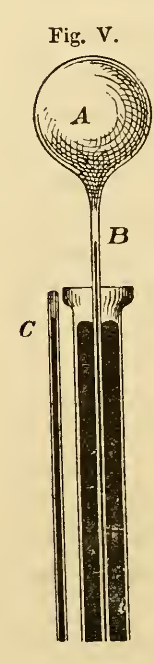
M'étant appliqué de mon côté avec un soin particulier à l'étude de quelques transformations de corps à l'état gazeux, je suis parvenu cependant absolument au même résultat. Je citerai sous ce rapport les études faites sur:

1⁰. La polymérisation de l'oxyméthylène;
2⁰. La polymérisation de l'acide cyanique;
3⁰. La transformation du mélange tonnant humide;
4⁰. La transformation du mélange tonnant sec.

1⁰. *La polymérisation de l'oxyméthylène.*

Depuis les recherches de M. Hofmann [2]) on sait que l'oxyméthylène gazeux correspond à la formule H_2CO, et que ce corps se transforme peu à peu en un polymère solide, pour lequel la formule triple $H_6C_3O_3$ a une grande probabilité d'exactitude à cause des relations avec le sulfure correspondant, dont la densité de vapeur répond à $H_6C_3S_3$ [3]).

Fig. V.



Cette transformation, qui est probablement trimoléculaire, me semblait pour cela d'un interêt spécial; c'est ce qui m'a conduit à l'étude de sa marche sous volume constant.

L'appareil qui m'a servi (Fig V) est un ballon spacieux *A*, muni d'un tube *B* de longueur barométrique; vidé autant que possible (jusqu'à 2,01 mM. près) au moyen de la pompe pneumatique, on y introduit, sur le mercure, l'oxyméthylène gazeux, qui se dégage d'une petite cornue chauffée, contenant le corps

1) Études sur les équlibres chimiques. 72.
2) B. B. II. 156.
3) B. B. III. 588.

$H_6C_3O_3$ [1]). L'appareil suffisamment rempli est placé dans le mercure de la burette *C* [2]), le volume est maintenu constant et la pression de l'oxyméthylène inaltéré est déterminée de temps en temps.

Les *résultats* obtenus sont reproduits dans le tableau suivant [3]):

Temps.	Pression de l'oxyméthylène.
0	23,6 mM.
$2^1/_3$ heures	22,1 »
$67^1/_2$ »	20,6 »
6 jours	18,8 »
34 »	16,8 »
50 »	15 »
82 »	11,8 »
3 mois	9,5 »
4 »	4,9 »
5 »	2,9 »

La marche de cette transformation ne répond à aucune des équations posées au début, et l'expérience, reprise plus d'une fois dans mon laboratoire, tant par M. Schwab, qui a obtenu les résultats cités, que par moi-même, a toujours conduit à un résultat identique sous ce rapport [4]).

---

[1]) Préparé au moyen de l'acide chloracétique ou de l'alcool méthylique.

[2]) Voyez aussi D de la Fig. III, p. 38.

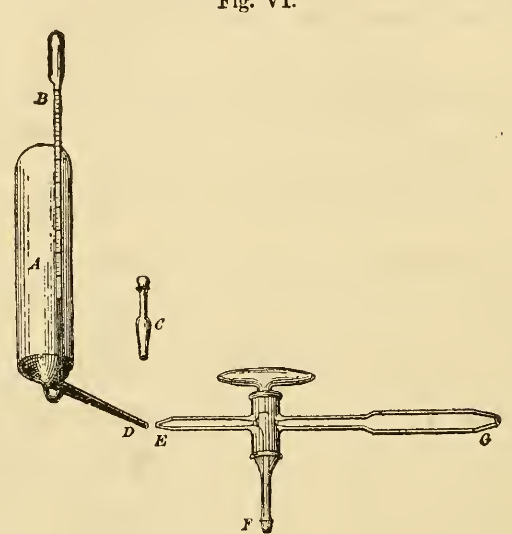
[3]) La pression totale, réduite à 0°, est diminuée de celle de l'air présent au commencement (2,01 mM.).

[4]) La transformation n'est pas tout à fait si simple qu'on pourrait

2⁰. *La polymérisation de l'acide cyanique.*

La transformation de l'acide cyanique en cyamélide, qui dans l'acide liquide s'accomplit avec explosion, se produit dans

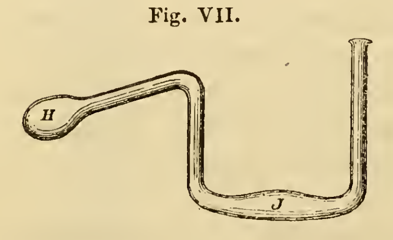
Fig. VI.



l'acide gazeux avec une lenteur qui la rend très-propre aux recherches dynamiques.

L'appareil employé dans ces recherches, était un vase cylindrique *A* (Fig. VI), muni d'un petit baromètre *B*. On le remplissait au moyen d'acide cyanique liquide, préparé en chauffant l'acide cyanurique anhydre dans la cornue *H* (Fig. VII), et en condensant le produit par le refroidissement dans *J*; ce produit

Fig. VII.



le désirer, puisqu'il n'y a pas seulement formation du polymère mais qu'il se produit en même temps une décomposition en sens invers. On obtient par conséquent une tension finale maximum, conforme au fait de la vaporisation du polymère, signalée aussi par M. Tollens (B. B. XV. 1629). Pourtant les déviations dans la marche de transformation sont trop grandes pour être entièrement attribuées à cette origine.

est versé dans la petite fiole refroidie *C*, qu'on adapte, après l'avoir ouverte, à l'extrémité *F* d'un robinet. C'est par ce robinet que le contenu de la fiole peut être mis en communication avec la pompe pneumatique *G* pour enlever l'air qui s'y trouve et, ensuite, avec l'appareil à remplir qui est soudé par la pièce latérale *D* à *E*, et qui est vidé d'avance. Après le remplissage l'appareil est détaché au moyen de la lampe, et les observations de la pression commencent.

Le tableau suivant fait connaître les *résultats* obtenus:

Temps.	Pression de l'acide cyanique.
0	139 mM.
1 jour	136,8 »
2 »	131,8 »
3 »	128,4 »
4 »	125,4 »
5 »	121,4 »
7 »	116,7 »
9 »	112,2 »
12 »	106,1 »
13 »	104,1 »
16 »	99,2 »
19 »	94,7 »
21 »	91,5 »
23 »	89,1 »
26 »	85,5 »
27 »	84,1 »

Temps.	Pression de l'acide cyanique.
29 jours	82,3 »
45 »	68,4 »
50 »	65,9 »
2 mois	56,5 »
4 »	44,1 »
5 »	39,7 »
6 »	33,3 »
8 »	30,3 »
10 »	27,6 »
20 »	13 »

Les résultats ne correspondent, non plus, à aucune des équations posées au début. L'expérience, répétée plusieurs fois, a cependant toujours conduit au même résultat.

3⁰. *La transformation du mélange tonnant humide.*

Ayant trouvé qu'à 440⁰ le mélange tonnant se transforme en eau avec assez de lenteur pour rendre possible l'étude du phénomène, j'ai dirigé mes recherches vers cet acte chimique si attrayant par sa simplicité. Tant qu'il s'agissait du mélange tonnant humide j'ai fait usage d'un appareil ressemblant à un thermomètre à grandes dimensions ; je le remplis à l'aide de la burette à gaz *A* (Fig. VIII), qui contient le mélange ton-

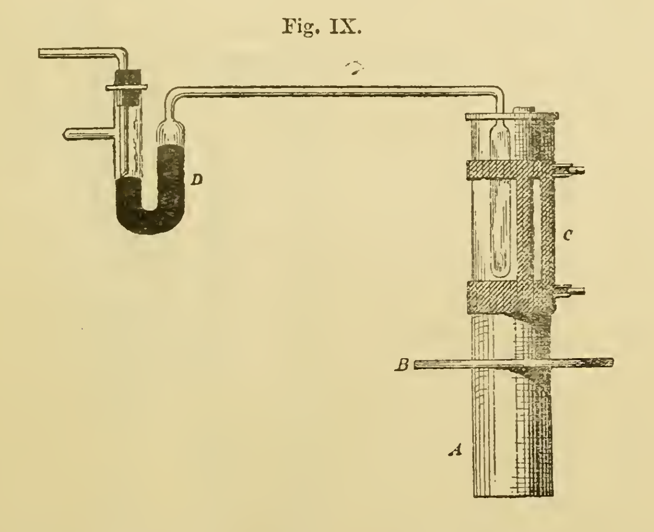
Fig. VIII.



nant [1]). Le robinet B permet de faire communiquer l'appareil à remplir (en position horizontale dans la figure) tantôt avec la pompe pneumatique par D, tantôt avec A; c'est ainsi que cet appareil est privé de l'air qui s'y trouve et rempli de mélange tonnant, pour être ensuite détaché entre C et B après avoir fermé le robinet C. On introduit un peu de mercure dans la partie située à gauche de ce robinet, puis on l'ouvre pour faire entrer, dans le tube capillaire de l'appareil, un petit index (I Fig. X) suivi d'une colonne d'air de longueur convenable (L Fig. X); on ferme alors ce tube à droite de C à l'aide de la lampe.

L'appareil à chauffer (Fig. IX) est un vase cylindrique de fer A, contenant du soufre bouillant; deux fenêtres de mica, dont l'une est visible en C, permettent d'observer la hauteur des vapeurs de soufre, hauteur qui est fixée par l'action

Fig. IX.

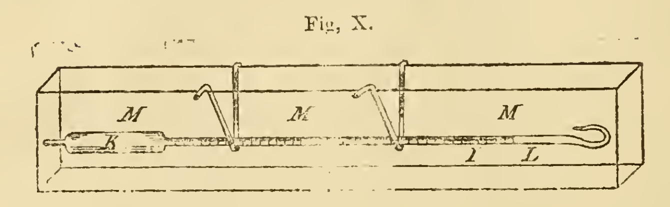


qu'exerce un régulateur D [2]) sur l'alimentation de source de chaleur: un four-Perrot à gaz.

[1]) Préparé d'après M. Bunsen. Gasometrische Methoden. 76.
[2]) Construction de M. Claessens.

La détermination de la quantité du mélange tonnant restant après un certain temps de chauffe se fait en plaçant l'appareil horizontalement dans l'eau *M* (Fig. X), afin d'égaliser la température dans toutes les parties; la longueur de la colonne d'air *L* est ensuite mesurée à l'aide de l'échelle indiquée par la figure, cette longueur étant inversément proportionnelle à la pression [1]) ou à la quantité du mélange tonnant restant.

Fig, X.



Voici les *résultats* obtenus :

Temps en heures.	Quantité de mélange tonnant.
0	1
6	0,974
13	951
20	931
27	915
34	902
41	893
47	881
54	871
61	863

[1]) La colonne d'air et le mélange tonnant sont saturés d'humidité.

Temps en heures.	Quantité de mélange tonnant.
68	853
75	846
82	839
89	831
$116^1/_2$	808

Les résultats de cette expérience, répétée plusieurs fois, ne concordent pas non plus avec les équations précédentes.

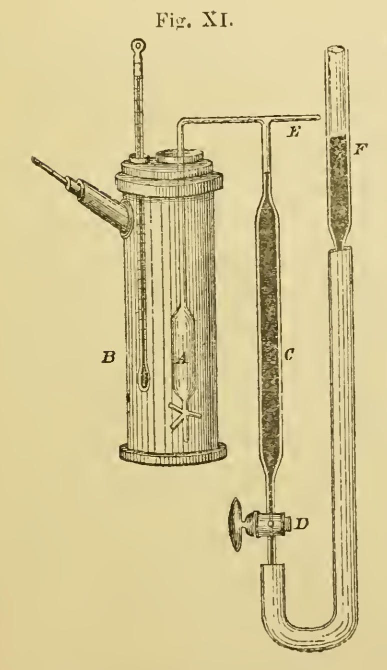


Fig. XI.

4⁰. *La transformation du mélange tonnant sec.*

L'appareil précédent a été modifié pour ces expériences. Le réservoir *A* [1]) (Fig. XI) est rempli comme tantôt par le tube *E*, mais il se trouve en communication avec les pièces accessoires *C D* et *F*, contenant du mercure et adapté à un tube en caoutchouc ; c'est ainsi qu'on peut transvaser une partie du mélange tonnant de *A* dans *C* (en descendant *F*) pour l'y dessécher sur un peu d'acide sulfurique qui se trouve dans *C*. Pendant qu'on le chauffe dans le bain de soufre décrit (et non dans l'appareil *B* qui servira

¹) La pièce inférieure à trois branches latérales sert à éviter le contact du réservoir *A* avec le cylindre à soufre bouillant.

plus tard) le mélange tonnant se trouve en totalité dans A, le robinet D étant fermé. Après avoir cessé de chauffer au bout d'un certain temps, on ouvre ce robinet, et le tube F est élevé et descendu une centaine de fois, de sorte que la dessication se fait pendant le refroidissement. La quantité de mélange tonnant restant se détermine par sa pression à volume constant et température connue [1]).

Résultats obtenus:

Temps en heures.	Pression du mélange tonnant.
0	997,7 mM.
5	980 »
12	965,6 »
20	953,2 »
$29^1/_2$	338,4 »
$38^1/_2$	926,4 »
$47^3/_4$	914,9 »
57	905,2 »
$67^1/_2$	894,9 »
$78^1/_2$	885,3 »
$99^1/_2$	871,1 »
$126^2/_3$	860 »

[1]) Le réservoir A étant placé dans l'eau de la conduite, on lit à l'aide du cathétomètre la température, la hauteur barométrique et la différence des niveaux du mercure en C et F, le mélange tonnant occupant un volume déterminé.

Ici également les équations, posées au début, se trouvent en défaut.

Je crois pouvoir poser comme résultat de l'expérience que, tandis que l'état liquide se distingue sensiblement par une marche normale des transformations chimiques, alors même que l'on ne s'entoure pas de grandes précautions, l'état gazeux ne présente rien de semblable.

II. Caractère des actions perturbatrices dans les gaz. L'influence des parois (Formation de la cyamélide et de l'eau).

Comme les écarts de la marche normale de la transformation observés dans les gaz, m'ont paru être de nature accessoire, je me suis proposé de déterminer d'abord leur origine. J'ai trouvé que dans tous les cas décrits il était possible de constater, par l'expérience, l'existence d'actions perturbatrices.

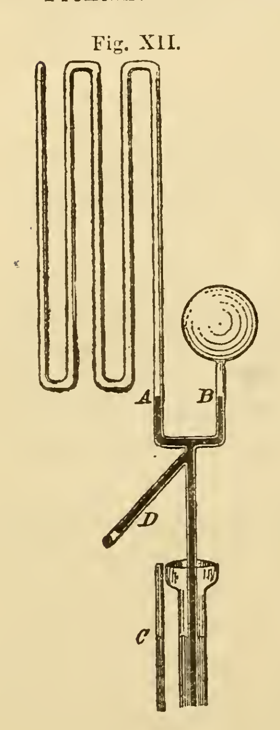
Revenons d'abord aux *actions perturbatrices que l'étude des liquides nous a déjà fait connaître*. Il y a dans ces cas à tenir compte du volume occupé par les corps agissants, celui-ci doit être négligeable par rapport au volume total. Cette condition est satisfaite en étudiant les gaz sous la pression ordinaire, mais il en est autrement de la condition que le milieu reste constant pendant la transformation. En effet, une réaction de corps gazeux, comme p. e. la transformation du mélange tonnant, modifie profondément le milieu quand elle se fait: ce milieu, dans l'exemple choisi, est d'abord le mélange tonnant et ensuite la vapeur d'eau produite. Or, outre ces deux actions perturbatrices que l'étude de la transformation dans les liquides a fait connaître, il y a encore trois *causes d'irrégularité, qui se font particulièrement sentir en opérant sur des gaz*, ce sont;

1°. L'influence de la grandeur des parois.
2°. L'influence de la nature des parois.
3°. L'influence des mouvements atomiques.

1°. *Influence de la grandeur des parois* (*Polymérisation de l'acide cyanique*).

Profitant de l'occasion qui se présenta dans mes recherches sur la polymérisation de l'acide cyanique, j'ai soumis à une étude spéciale l'influence des parois sur la vitesse de transformation [1]). L'appareil Fig. XII m'a servi à cet effet: les compartiments *A* et *B* ont une capacité égale, mais une grandeur de parois différente (6 : 1). Placé dans la burette à mercure, après avoir chargé *D* d'un peu d'acide cyanurique anhydre, l'appareil est vidé au moyen de la pompe pneumatique (appliquée en *D*) et détaché au moyen de la lampe. Le remplissage des deux compartiments à acide cyanique gazeux se fait en chauffant l'acide cyanurique, ensuite on les sépare au moyen du mercure en descendant l'appareil, et enfin on mesure de temps en temps les pressions qu'y exerce l'acide cyanique inaltéré. Cette mesure indique une vitesse de transformation extrêmement différente dans les deux compartiments:

Fig. XII.



Pression initiale:	188,4	mM.	
» au bout d'un jour:	146,8	»	(*A*)
	157	»	(*B*)

[1]) Voyez sur l'influence des parois p. e. M. Naumann. A. C. CLX. 28.

Rapport des vitesses dans A et B:

1,33 : 1.

La vitesse dans le compartiment à surface sextuple A est donc bien supérieure.

2⁰. *Influence de la nature des parois.*

Puisque la grandeur des parois influe sur la vitesse de transformation, il est à prévoir que la nature de ces parois aura aussi une action. Ceci mérite une attention spéciale dans les études dynamiques pour le cas où la transformation elle-même modifie la nature des parois, par le dépôt d'un produit solide de la réaction par exemple. Bien que des observations aient déjà été faites à ce sujet [1]), j'ai tenu à étudier le phénomène afin d'arriver à l'éliminer. Ces études comprennent:

a. La polymérisation de l'acide cyanique.

b. La transformation du mélange tonnant.

a. Influence du changement des parois dans la polymérisation de l'acide cyanique.

L'influence de la cyamélide qui se dépose sur les parois dans la polymérisation de l'acide cyanique, a été étudiée au moyen de l'appareil Fig. III. Le compartiment B seulement a été rempli d'acide cyanique gazeux, de la manière décrite, et, lorsque la paroi intérieure a été couverte de cyamélide par suite de la transformation qui s'était accomplie, l'acide cyanique inaltéré a été distribué aux deux compartiments en élevant l'appareil; après avoir séparé de nouveau les compartiments en abaissant l'appareil on passa à la mesure de la pression. En voici le résultat:

Pression initiale:	49 5	mM.	
» au bout d'un jour:	44,5	»	(A)
	32,4	»	(B)

[1]) Mémoire cité de M. Naumann, etc.

Rapport des vitesses dans A et dans B:

1 : 3,42.

La transformation s'accomplit donc dans l'appareil à parois couvertes avec une vitesse plus que triplée.

b. Influence du changement des parois dans la transformation du mélange tonnant.

Tandis que l'influence accélératrice du dépôt de cyamélide était à prévoir j'ai rencontré un phénomène inattendu, bien qu'analogue, dans l'étude de la formation de l'eau; je le cite pour montrer combien grandes doivent être les précautions à prendre dans les recherches dynamiques opérées avec les gaz. En effet les résultats obtenus dans l'étude de la marche de cette transformation (p. 54) me paraissaient révéler une influence perturbatrice, qui, en s'accentuant pendant la réaction, en entravait le progrès. Or je vais prouver, par l'expérience, qu'on a affaire ici à un changement de la nature des parois amenée pendant la formation de l'eau; ce changement, bien qu'à peu près imperceptible à l'oeil nu, et trahi seulement par une légère dévitrification, a sur la formation de l'eau une influence étonnante; il finit par la rendre presque impossible à 440⁰.

L'appareil (Fig. XI), rempli du mélange tonnant, donna à 440⁰ dans les expériences citées:

Pression initale:	997,7 mM.
» au bout de 5 heures:	980 »
Diminution par heure:	3,5 »

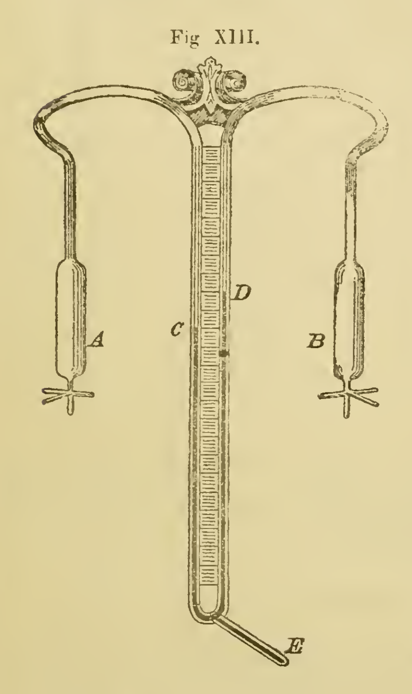
Ce même appareil donna, après un emploi de 130 heures, et après avoir été rempli de nouveau du mélange tonnant:

Pression initiale:	801,1 mM.
» au bout de 20 heures:	788,8 »
Diminution par heure:	0,6 »

C'est-à-dire que le changement de la nature des parois, produit par 130 heures de chauffe, a réduit la vitesse de la transformation au sixième de la valeur primitive.

Ce résultat fut confirmé à l'aide de l'appareil Fig. XIII. Le réservoir *A*, qui avait servi dans les expériences précédentes, et qui avait supporté par conséquent 150 heures de chauffe, fut employé simultanément avec un deuxième réservoir *B*, identique de forme, mais qui n'avait pas encore servi. Ils étaient mis en communication par un tube capillaire *CD*. Les deux réservoirs furent vidés d'air par le tube *E*, et remplis ensuite du mélange tonnant; après quoi une colonne de mercure a été introduite dans *CD* pour rompre la communication des deux réservoirs et pour comparer les pressions du mélange tonnant qui s'y trouve. Enfin on ferma à la lampe la pièce *E*. Les deux réservoirs furent chauffés ensuite d'une manière égale, au moyen de deux fourneaux-Perrots, bien réglés par un régulateur-Claessens, et qui portaient du soufre à l'ébullition dans deux cylindres de la construction décrite (p. 51). De temps en temps on arrêtait le feu et l'on plongeait les deux réservoirs, après refroidissement, dans l'eau de la conduite de la ville, pour établir l'égalité de température; c'est alors que la hauteur des ménisques du mercure dans le tube était lue sur l'étalon à millimètres.

Fig XIII.



Voici le résultat obtenu :

Temps en heures.	Hauteur de la colonne mercurielle.		Différence de vitesse par heure.
	Appareil ayant servi.	Appareil neuf.	
	$111^3/_4$	111	
3			0,17
	112	112	
$6^1/_2$			0,57
	$111^1/_2$	$113^1/_4$	
6			0,54
	$109^3/_4$	$114^3/_4$	
7			0,75
	107	$117^1/_4$	
$7^1/_3$			0,92
	$103^1/_4$	$120^1/_4$	
$7^2/_3$			0,78
	100	123	

Le résultat est des plus évidents. La formation de l'eau a lieu beaucoup plus lentement dans l'appareil qui avait déjà servi que dans l'appareil neuf.

III. Caractère des actions perturbatrices dans les gaz. Mouvements atomiques (Oxydation de l'hydrogène phosphoré).

Tandis que les actions perturbatrices mentionnées dans les chapitres précédents n'ont de l'intérêt que pour le compte qu'il faut en tenir dans les études dynamiques, il en est tout autrement de l'action qui formera le sujet du chapitre présent. Je l'aurais volontiers étudiée d'une manière plus approfondie, mais je me serais écarté par là du but que j'avais en vue.

C'est en 1817 que M. Houton de Labillardière [1]) décou-

1) A. P. (2) VI. 304.

vrit un phénomène extrêmement curieux en étudiant l'hydrogène phosphoré (PH_3); il le décrivit dans les termes suivants:

»Le gaz hydrogène protophosphoré se distingue du perphosphoré en ce qu'il n'a pas la propriété de s'enflammer par le contact de l'air. Il est cependant à remarquer qu'on peut enflammer ce gaz dans l'air, à la température ordinaire, en le raréfiant. On s'assure de ce fait en introduisant dans une éprouvette très-forte et longue, entourée d'un grillage de fil de fer pour éviter les morceaux si le vase venait à casser, de l'air ou de l'oxigène et de l'hydrogène protophosphoré, en maintenant le mercure dans l'éprouvette, au niveau du mercure extérieur; alors, en élevant l'éprouvette de manière que le mercure de l'éprouvette soit à deux décimètres environ au-dessus du mercure du bain lorsqu'on opère à 20° C., il se produit tout-à-coup une détonnation dans l'éprouvette."

Il ne semble pas que cette expérience ait attiré sur elle une grande attention; Dumas [1]) la répéta et montra, en outre, qu'un excès du gaz phosphoré était nécessaire pour réussir (2 vol. sur 1 vol. d'oxygène). Davy [2]) enfin avait observé aussi un fait qui semblait voisin du précédent:

»I found that phosphuretted hydrogene produced a flash of light when admitted into the best vacuum, that could be made by an excellent pump of Nairn's construction" [3]).

Ce phénomène inattendu et exceptionnel, savoir qu'un agrandissement de volume accélère ou même provoque une réaction, crée surtout des difficultés pour ceux qui voyent dans le nombre de rencontres des molécules un facteur fondamental de la vitesse des transformations.

L'expérience est simple cependant et elle vérifie l'observation de M. Labillardière.

---

[1]) A. P. (2) XXXI. 119, 124. Voir aussi Rose. P. A. XXIV. 127, 158.

[2]) P. T. 1817. 49.

[3]) „Je vis l'hydrogène phosphoré produire un phénomène lumineux en l'introduisant dans le meilleur vide, qu'une excellente pompe pneumatique de Nairn me permit d'obtenir."

Je l'ai répétée au moyen de l'appareil Fig. XIV. Celui-ci est rempli de mercure, le robinet *C* étant fermé; l'ouverture que montre le dessein à droite de *A* sert alors à introduire dans *A* le mélange d'oxygène et d'hydrogène phosphoré. C'est après avoir fermé cette ouverture latérale au moyen d'un bouchon que le tube *D* est adapté à un ballon où l'on fait le vide; en ouvrant le robinet *C*, la détente du mélange gazeux détermine sa combustion.

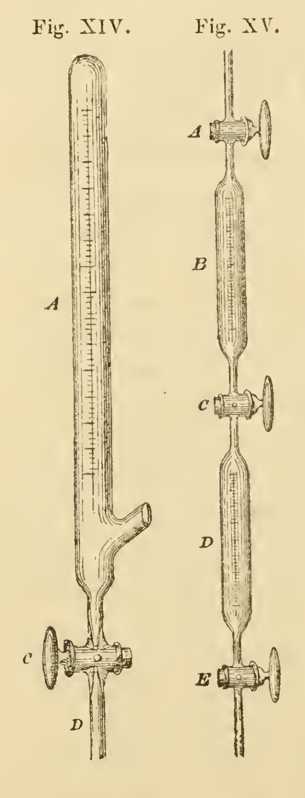


Fig. XIV. Fig. XV.

L'expérience de M. Labillardière ainsi vérifiée, j'ai approfondi les conditions dans lesquelles elle se produisait. Cette étude n'a pu être abordée qu'après la découverte et l'élimination d'une cause particulière de la combustion du mélange dilaté d'oxygène et d'hydrogène phosphoré. En effet cette *combustion peut se produire par l'agitation du mercure* qui se trouve au contact du mélange cité. L'expérience suivante prouvera que la sensibilité pour cette agitation est telle que l'emploi du mercure offre un inconvénient très-grave. Dans l'appareil Fig. XV, rempli de mercure, on introduit par *A* une petite quantité d'un mélange de 2 vol d'hydrogène phosphoré et 5 vol. d'air; comme dans l'expérience précédente on aspire (par *C* et *E*, après avoir fermé *A*) le mercure, et dilue ainsi le mélange jusqu'à lui faire remplir l'appareil en entier (75 vol.). En fermant alors les robinets *C* et *E*, le mélange dilué se trouve dans deux compartiments isolés *D* et *B*: dans l'un d'eux on a eu soin de laisser une gouttelette de mercure. Or la moindre secousse donnée à l'appareil, ainsi rempli

produit maintenant la combustion dans celui des deux compartiments qui contient la goutelette de mercure.

Pour éliminer cette cause de combustion j'ai substitué au mercure, dans la plupart des expériences suivantes, une solution syrupeuse de chlorure de calcium.

En me servant de l'appareil Fig. XIV j'ai trouvé que *non-seulement la détente produisait l'explosion.* En effet une détente subite et plus considérable que celle qui, dans les expériences précédentes, produit l'explosion, ne provoque aucun changement; le mélange gazeux se conserve dans cet état dilaté sans subir d'altération notable. Mais, ensuite, la contraction [1]), produite en ouvrant le robinet *C*, après introduction de *D* dans la solution de chlorure de calcium, détermine l'explosion.

On étudia ensuite le phénomène quantitativement. A cet effet on détermina le volume d'un mélange de 1 cM^3 de PH_3 et de 0,5 cM^3 de O_2 au moment de l'explosion; celle-ci était produite, tantôt en dilatant les gaz, tantôt en les comprimant après détente subite. Ce volume était mesuré à l'aide de la division du tube *A*; le dépôt rouge-brun, qui couvre les parois du vase après l'explosion, permet de faire cette mesure avec une grande netteté.

Le volume en cM^3, occupé par 1,5 cM^3 du mélange au moment de l'explosion, est reproduit dans le tableau suivant:

En dilatant.		En comprimant.	
N⁰. 1.	3,5	N⁰. 5.	9,5
» 2.	5,1	» 6.	6,8

[1]) Extrêmement lente pour éviter l'échauffement.

En dilatant		En comprimant.	
N⁰. 3.	7,35	N⁰. 7.	3,9
» 4.	11,7	» 8.	8,9
		» 9.	9,9
		» 10.	5,5
		» 11.	3,3
		» 12.	5,6

On constate une divergence très-grande dans ces résultats, l'explosion se faisant par dilatation entre 3,5 et 11,7 cM^3, et par compression entre 3,3 et 9,9 cM^3; je donnerai plus bas l'explication de ce fait. Un point seulement est évident ici, c'est *qu'il y a un état de dilution favorable au phénomène*, et qu'un volume plus grand ou plus petit l'enraye.

L'origine des divergences constatées se trouve dans le fait que l'explosion ne se produit pas instantanément, mais qu'elle résulte de l'élévation de température causée par une transformation partielle, comme c'est le cas p. e. dans l'explosion de l'acide cyanique et de l'ozone liquide.

C'est ainsi qu'une détente lente produit l'explosion en volume minimum, tandis qu'une détente subite la produit en volume maximum ou ne la produit pas du tout. D'autre part une compression lente produit le phénomène en volume maximum [1]), tandis qu'une compression brusque la produit en volume minimum [2]) ou ne le produit pas du tout [3]).

---

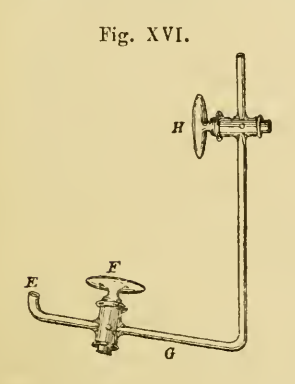
[1]) Dans l'expérience N°. 9 la compression se fit avec une vitesse de 2 cM^3 par minute.

[2]) Dans N°. 11 avec celle de 9 cM^3.

[3]) Expérience répétée maintes fois en comprimant avec une vitess de 12 cM^3.

On détermina ensuite quantitativement *l'influence du rapport des volumes gazeux mélangés sur le volume occupé au moment de l'explosion.* Je me suis servi, pour introduire les gaz en quantité déterminée, de la pipette Fig. XVI, qui, remplie de mercure, est adaptée par *E* au gazomètre à oxygène [1]). On ouvre alors les robinets *F* et *H*, afin de remplir la pipette du gaz jusqu'à un petit retrécissement (non dessiné) du tube près de *G*; les robinets étant fermés, on détache la pipette qui contient maintenant entre *F* et *G* 0,5 cM^3 d'oxygène. Après avoir rempli de mercure le tube *E* jusqu'en *F*, on l'introduit dans l'appareil à explosion *A* Fig. XIV par l'ouverture latérale qui s'y trouve; cet appareil est rempli d'avance d'une solution syrupeuse de chlorure de calcium. L'hydrogène phosphoré s'introduit de la même manière, et la détente est produite comme auparavant. C'est ainsi que j'ai pu étudier des mélanges contenant 0,5 cM^3 d'oxygène et des quantités différentes d'hydrogène phosphoré. Ces quantités sont placées en regard du volume occupé au moment de l'explosion dans le tableau suivant:

Fig. XVI.



Volume de l'hydrogène phosphoré.	Volume au moment de l'explosion.
0,5	5
1	3,3—11,7
1,5	4 — 8,5
2	4,3— 7
2,5	5 — 9,8
3	9,5—14
3,5	6,2—14
6	9,6

[1]) On a eu soin de remplir de mercure les tubes à jonction pour éviter la présence de l'air.

Ainsi, *en augmentant le volume de l'hydrogène phosphoré jusqu'à douze fois sa valeur primitive, le volume qu'occupe lors de l'explosion 0,5 cM³ primitif de l'oxygène ne varie que faiblement.*

Ce résultat est confirmé par la *possibilité de produire l'explosion, sans augmentation du volume*, en mélangeant simplement l'hydrogène phosphoré et l'oxygène dans le rapport des volumes 0,5 : 8. En effet, si l'on introduit dans un ballon, sur le mercure, 130 cM³ d'hydrogène phosphoré et 8 cM³ d'oxygène, on voit apparaître, à mesure que le mélange se fait par diffusion, une nébulosité suivie d'explosion. Cette explosion s'est produite une fois au bout de deux heures, une autre fois seulement au bout de vingt heures.

En *substituant l'air à l'oxygène* on voit encore le phénomène se produire, si l'oxygène a la tension voulue d'après les expériences citées; elle s'est produite p. e. au bout de 30 heures, en mélangeant 15,5 cM³ d'air et 49 cM³ d'hydrogène phosphoré [1]).

Le phénomène qui vient d'être décrit demande encore, à la vérité, une étude plus approfondrie; cependant les observations que j'ai faites m'ont conduit à *l'interprétation* que voici.

Tout ce qui vient d'être cité tend à montrer qu'une tension spéciale de l'oxygène favorise son action sur l'hydrogène phosphoré. Je ferai valoir, devant ce résultat expérimental, les considérations suivantes :

La rencontre d'une molécule d'hydrogène phosphoré avec une molécule d'oxygène doit, si elle ne produit pas la transformation chimique de la première, du moins lui faire subir, par l'action des affinités, quelque changement, soit dans la vitesse des mouvements atomiques, soit dans la distance des atomes. Après la rencontre la molécule d'hydrogène phosphoré tendra à reprendre son état normal, ce qui, indépendamment de la nature du changement opéré, doit conduire à un mouvement

---

[1]) Voir aussi Rose. P. A. XXIV. 158.

périodique de ses atomes. Cette périodicité, une fois établie, une deuxième rencontre avec l'oxygène renforcera ou diminuera l'effet de la première suivant la grandeur de l'intervalle de temps écoulé. C'est ainsi qu'un certain intervalle entre deux rencontres consécutives avec l'oxygène, correspondant à une certaine tension de ce dernier, peut favoriser la transformation.

On se trouve donc d'une part en présence d'une nécessité mécanique si simple que sa réalisation doit se présenter de temps en temps dans les transformations chimiques, et, d'autre part, en présence d'un phénomène qui ressemble singulièrement à cette réalisation. C'est pourquoi je désire faire un pas de plus. Si l'interprétation que je propose est juste, il s'agit d'un phénomène d'interférence. Or puisque les phénomènes de cet ordre ont servi dans l'étude de la lumière à déterminer la durée des vibrations de l'éther, ils pourraient servir, dans l'étude de l'action de l'oxygène sur l'hydrogène phosphoré, à déterminer la durée des vibrations atomiques dont il a été parlé. Un calcul, basé sur cette supposition, a produit comme résultat que les vibrations dont il s'agit ici ont une durée de 0,000000002 seconde environ.

S'il s'agit réellement d'un phénomène d'interférence dans l'observation de M. Labillardière, *un phénomène analogue doit être assez fréquent* dans les transformations multimoléculaires des gaz. Or, dans l'oxydation des vapeurs de phosphore p. e. la même circonstance paraît se présenter; là encore une tension spéciale de l'oxygène favorise la transformation chimique, une pression dépassant une certaine limite enlève dans ce cas-ci à l'oxygène son pouvoir oxydant [1]), et plusieurs observateurs [2]) trouvent une pression en-dessous de laquelle le même fait se produit. Ajoutons que M. Joubert [3]) a observé, sous ce rapport, une parfaite analogie dans les phénomènes

---

[1]) Müller. B. B. III. 86, etc.
[2]) Gunning. J. P. XVI. 319, etc.
[3]) C. r. LXXVIII. 1855.

accompagnant l'oxydation du soufre et de l'arsénic: »dans les deux cas la pression de l'oxygène doit être comprise entre deux limites déterminées."

TROISIÈME CHAPITRE.

ÉLIMINATION DES ACTIONS PERTURBATRICES.

I. Moyens de combattre les actions perturbatrices. Forme et dimensions des appareils. Emploi d'un dissolvant. Humectation des parois.

Les études qui viennent d'être résumées n'avaient pas seulement pour but d'apprendre à connaître les actions perturbatrices, elles avaient été entreprises aussi pour les éliminer.

Je citerai d'abord, à la suite des actions perturbatrices qui ont été indiquées, les moyens que j'ai trouvés pour les combattre; il y aura lieu ensuite de décrire l'action de chacun d'eux séparément.

Actions perturbatrices:

1°. Influence du volume occupé par les corps qui se transforment;

2°. Influence du changement du milieu pendant la réaction;

3°. » des parois;

4°. » du changement des parois pendant la réaction;

5°. » des mouvements atomiques.

Moyens d'éliminer les actions perturbatrices:

1°. Forme et dimensions des appareils;

2°. Emploi d'un dissolvant;

3°. Humectation des parois.

1°. *Forme et dimensions des appareils.*

Il est évident que toute action qui dépend des parois, se

trouve réduite par une diminution de la surface intérieure des appareils et par une augmentation de leur espace intérieure. C'est ainsi que l'influence des parois aussi bien que celle que produit dans ces parois souvent de son côté la transformation, peut être limitée par l'emploi des ballons à grand diamètre.

2⁰. *Emploi d'un dissolvant.*

Une des conditions les plus capitales pour obtenir la marche normale de la transformation chimique est de disperser en quelque sorte la substance qui se transforme dans un grand excès d'un corps quelconque qui ne participe d'ailleurs pas à la réaction. Je nommerai un corps semblable »dissolvant,'' bien qu'il doive être gazeux lui-même dans le cas de la transformation exécutée avec les gaz.

Un tel dissolvant peut rendre les services les plus divers. Par son emploi on réalise d'abord la dilution qui est souvent nécessaire pour éliminer l'influence du volume occupé par les corps qui se transforment. Ensuite il diminue le changement qu'éprouve, en son absence. le milieu par l'accumulation des produits de la transformation. Mais il y a plus ; des expériences spéciales m'ont appris que les trois autres actions perturbatrices, signalées plus haut, sont réduites en grande partie, sinon éliminées, par l'emploi d'un dissolvant. Comme c'est dans les gaz que ces actions perturbatrices sont les mieux prononcées, l'influence du dissolvant sous le rapport indiqué a été étudiée à l'aide de ces corps.

Pour prouver que *l'influence des parois est diminuée par la présence d'un gaz étranger* j'ai eu recours à l'appareil Fig. XII p. 56 qui m'a permis de déterminer le rapport des vitesses de transformation de l'acide cyanique dans les deux compartiments (A et B); d'abord lorsque cet acide est employé seul, ensuite lorsqu'il s'y trouve en présence d'un excès d'air sec :

a. Acide cyanique seul.

Pression initiale:	209,9 (A)	210,3 (B)
» au bout de 19 heures:	190 (A)	198 (B)

Rapport des vitesses dans A et B:

1,6 : 1.

b. Même acide après addition d'air sec.

Pression initiale: 677,2 (A et B)

» au bout de 41 heures: 661,5 (A) 662,9 (B)

Rapport des vitesses dans A et B:

1,1 : 1.

On voit donc les vitesses tendre à devenir égales, c'est-à-dire que l'influence des parois, qui produisait l'inégalité dans ces vitesses, diminue par l'addition de l'air.

Pour prouver ensuite que *l'influence du changement de la nature des parois est diminuée par la présence d'un gaz dissolvant*, une série analogue d'expériences a été exécutée avec l'appareil Fig. III p. 38. Le rapport des vitesses de transformation de l'acide cyanique dans A et B a été déterminé (en couvrant d'avance les parois du compartiment B d'une couche de cyamélide) d'abord lorsque cet acide s'y trouvait seul, ensuite lorsqu'il s'y trouvait en présence d'un excès d'air sec:

a. Acide cyanique seul.

Pression initiale: 89,8 (A et B)

» au bout de 3 jours: 88 (A) 85,3 (B)

Rapport des vitesses dans A et B:

1 : 2,5.

b. Même acide après addition d'air sec.

Pression initiale: 542,3 (A et B)

» au bout de 15 jours: 532,4 (A) 529,3 (B)

Rapport des vitesses dans A et B:

1 : 1,3.

c. Acide cyanique seul.

Pression initiale: 77,4 (A) 79,4 (B)

» au bout de 3 jours: 74,5 (A) 71,6 (B)

Rapport des vitesses dans A et B:

1 : 2,7.

On voit encore ici les vitesses tendre à devenir égales, c'est-à-dire que l'influence du dépôt de cyamélide, qui accélérait la transformation, diminue par l'addition de l'air. La raison de cette action d'un gaz étranger se trouve dans la formation d'une couche protectrice de ce gaz sur les parois. En effet, la transformation, accélérée auprès des parois, prive le mélange qui s'y trouve de son acide cyanique, et ce n'est qu'après que la diffusion a renouvelé l'acide cyanique dans cette couche que l'action des parois peut recommencer.

La présence d'un dissolvant diminue enfin l'action de ce que j'ai appelé les mouvements atomiques.

Ceci résulte déjà des considérations que j'ai fait valoir sur la nature du phénomène en question; si la périodicité du mouvement atomique dans l'hydrogène phosphoré joue réellement le rôle indiqué, tout ce qui nuit à cette périodicité sera un obstacle pour l'acte chimique qui en résulte. Or il est clair que tout ébranlement que produisent les molécules d'un gaz étranger, par la rencontre ou par le choc, dans l'hydrogène phosphoré, entre dans cette catégorie [1]).

Si même ces considérations n'étaient pas admises par tout le monde, on devra cependant reconnaître que l'expérience prouve bien qu'un dissolvant diminue l'action perturbatrice dont il s'agit. C'est pour cela que j'ai porté le mélange d'hydrogène phosphoré et d'oxygène au volume favorable à l'explosion par une addition d'acide carbonique. Dans ces conditions je n'ai pu observer aucune trace d'oxydation au bout de plusieurs heures. En ajoutant ensuite un fragment de potasse

---

[1]) Il me paraît qu'en vertu de cette action les corps étrangers ont une influence semblable dans l'oxydation du phosphore, en un mot dans les phénomènes chimiques où l'interférence est pour quelque chose. Je soupçonne, d'après quelques expériences, que l'oxydation de l'hydrogène phosphoré offre la même sensibilité sous ce rapport.

et en fermant le tube afin de forcer le volume à rester constant, l'explosion ne tarde pas à se produire.

3⁰. *Humectation des parois intérieures de l'appareil.*

Cette artifice réduit dans les gaz d'une manière frappante l'influence du dépôt que produisent certaines transformations. C'est en effet par l'application de ce moyen que j'ai appris à connaître l'étonnante grandeur de l'influence perturbatrice dont il s'agit dans une telle réaction.

L'appareil Fig. III p. 38 m'a servi pour cette étude. Les parois intérieures de l'un des compartiments, soit A, furent garnies d'une couche mince de valvoline, pour déterminer ensuite *l'influence de cette humectation sur la vitesse de formation du carbamate d'ammonium et de trioxyméthylène.*

Les manipulations sont les mêmes qu'auparavant; je me bornerai donc à indiquer que les vitesses de transformation offrent, sous l'influence de l'humectation, une différence énorme dans les deux compartiments. La vitesse en B, non-humecté, a dépassé l'autre, dans la formation du carbamate et dans celle du trioxyméthylène; le rapport des vitesses a été respectivement comme 6 : 1 et comme 16 : 1. Cette différence indique que l'humectation des parois a réduit l'influence accélératrice qu'exerce le dépôt de carbamate ou de trioxyméthylène. L'origine de cette action se trouve probablement dans le remplissage des pores de la couche déposée.

Remarquons enfin que le choix du liquide, dont on couvre les parois, réclame un soin spécial; ce liquide devant être syrupeux, peu volatil, et mauvais dissolvant des gaz qui se transforment.

Connaissant maintenant les moyens de combattre les actions perturbatrices il se pose la question de savoir si par leur application la marche des transformations est rendue normale dans les différents cas qui peuvent se présenter. La réponse est qu'il faut distinguer sous ce rapport les transformations des liquides de celles des gaz. En effet l'emploi d'un dissol-

vant en grand excès suffit pour diminuer dans l'état liquide les actions perturbatrices quelle que soit leur origine. Dans les gaz au contraire l'emploi d'un dissolvant, gazeux lui-même, ne peut se faire au même degré, parce qu'alors la grandeur du volume sur lequel il s'agit d'opérer, présente des difficultés sérieuses. Pourtant, comme on le verra par la suite, j'ai pu obtenir dans plusieurs cas une marche normale de transformation.

La difficulté la plus grande se trouve dans ces cas où la transformation d'un corps gazeux produit, sur les parois, un dépôt qui accélère la réaction. On verra dans un chapitre suivant jusqu'à quel point j'ai pu écarter cette difficulté pour les gaz; je me bornerai ici à indiquer qu'elle est très-sérieuse, même pour les liquides (bien que ces derniers offrent, d'après ce qui précède, des conditions bien plus favorables que les gaz). Qu'il en est ainsi, c'est ce qui résulte des expériences suivantes.

M. Urech [1]), en étudiant l'action de la liqueur de Fehling sur le sucre interverti, vit la vitesse de la transformation augmenter d'une manière étrange à mesure que les vases employés présentaient une surface intérieure plus grande; il observa aussi, contre toute attente, que la vitesse de transformation augmentait dans la première période de la réaction pour atteindre une valeur maximum; en un mot il observa, mais à un degré moindre, toutes les irrégularités que j'ai rencontrées moi-même dans la polymérisation de l'acide cyanique gazeux et qui résultent dans ce cas de l'influence accélératrice du dépôt de cyamélide. Je ne doute pas un seul instant que M. Urech ait eu affaire à une influence analogue, produite par le dépôt d'oxyde cuivreux.

Il y a, dans les expériences citées, un avertissement pour celui qui étudie la transformation dans les gaz; s'il y a dépôt d'un produit solide qui accélère la transformation les difficultés

---

[1]) B. B. XV. 2687.

à attendre sont telles que même dans les circonstances favorables qu'offrent les liquides, elles présentent un obstacle sérieux.

II. La première période de la transformation chimique. Accélération initiale.

La première période de la transformation chimique présente pour les études dynamiques un intérêt particulier. En effet on y rencontre souvent un phénomène des plus curieux : la vitesse de la réaction augmentant dans cette période pour atteindre une valeur maximum, phénomène qui a été appelé »induction chimique" ou »accélération initiale" selon les observateurs différents. Une accélération semblable, frappant déjà au premier abord, est encore absolument incompatible avec les notions introduites jusqu'ici, et a donc exigé, de notre côté, des recherches expérimentales. Celles-ci ont eu pour résultat de montrer que le phénomène doit son origine aux actions perturbatrices signalées. On verra quelle valeur s'attache dès lors à l'apparition de l'accélération initiale dans les études dynamiques.

Pour fonder mon opinion je citerai d'abord les *observations principales qui ont établi l'existence d'une accélération de la transformation dans son début:*

1. M.M. Bunsen et Roscoe, auxquels est dû le terme »induction chimique" observèrent l'accélération signalée en exposant à la lumière un mélange de chlore et d'hydrogène. Dans une des expériences la quantité combinée dans la huitième minute surpassa de dix fois celle produite dans la première [1]). Ils retrouvèrent cette accélération dans l'action du brome sur l'acide tartrique, sans que la lumière intervînt,

---

[1]) P. A. C. 488.

et se prononcèrent sur le phénomène en général de la manière suivante [1]):

»Der Eintritt eines solchen Maximums scheint daher nicht in einer besonderen Eigenthümlichkeit der Lichtwirkungen, sondern in der Wirkungsweise der Verwandtschaftskräfte selbst zu liegen'' [2]).

2. M. Baeyer [3]), pendant qu'il travaillait dans le laboratoire de M. Bunsen, retrouva l'induction dans l'action du brome sur le sucre de lait, en présence de l'acide bromhydrique.

3. D'autre part M.M. Wright, Luff et Rennie, en étudiant la vitesse de réduction de quelques oxydes métalliques par l'hydrogène et par l'oxyde de carbone, retrouvèrent le même phénomène et ils le rattachèrent aux observations citées dans les termes suivants [4]):

»In all cases for a length of time the action is so slight as to be almost or quite imperceptible, after which it goes on at an accelerating rate until a maximum rate is attained, when it again diminishes. . . . . it is evidently a case of the chemical induction studied by Bunsen and Roscoe'' [5]).

4. Le terme »accélération initiale'' fut introduit par M.M. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, qui rencontrèrent le même phénomène dans l'éthérification et qui le regardèrent comme de nature spécifique [6]):

---

[1]) P. A. C. 513.

[2]) „Par conséquent il paraît que l'apparition d'un tel maximum n'est pas dûe à une particularité des actions de la lumière mais trouve son origine dans la nature de l'affinité.''

[3]) A. C. CIII. 178.

[4]) C. S. 1879. 495.

[5]) „Dans tous les cas la transformation est presque imperceptible pendant un certain intervalle, au bout duquel elle s'accélère jusqu'à atteindre une valeur maximum, pour diminuer ensuite . . . . il y a là évidemment le phénomène d'induction chimique étudié par M.M. Bunsen et Roscoe.''

[6]) A. P. (3) LXVI. 26.

»Pour concevoir l'accélération initiale il faut admettre une sorte d'inertie, de résistance à vaincre, qui retarde la combinaison dans les premiers instants."

5. Récemment M. Menschutkin y a ajouté des observations analogues sur la formation de l'acétanilide [1] :

»Es tritt hier der nämliche Fall ein wie die Acceleration der Aetherificirung, welche Berthelot und Péan de St. Gilles beobachtet haben" [2]).

Plus tard une deuxième occasion se présenta pour lui d'observer l'accélération dans la transformation de l'acétate amylique tertiaire [3]).

Les exemples cités ont conduit à voir dans le phénomène de l'accélération un trait caractéristique de la transformation chimique Pourtant, *en regard de cette opinion, une autre s'est fait valoir, tendant à ramener les observations de l'ordre indiqué à l'action d'influences perturbatrices :*

M.M. Bunsen et Roscoe trouvèrent déjà, dans l action spéciale de la lumière sur le mélange de chlore et d'hydrogène, une explication satisfaisante de l'accélération observée: la lumière agit d'abord sur les couches superficielles, pour n'entrer que peu à peu dans celles qui sont plus profondes; c'est ainsi que dans des vases minces, où la lumière agit aussitôt sur toute la masse exposée, l'accélération initiale disparaît. Cependant après l'observation, avec l'acide tartrique, d'un phénomène analogue dans l'obscurité, ils se prononcèrent de la manière citée.

M.M. Harcourt et Esson [4]) semblent d'une opinion différente en cette matière; du moins, en observant l'accélération

---

1) B. B. XV. 1616.

2) „Il se présente ici un phénomène analogue à l'accélération, observée par M.M Berthelot et Péan de St. Gilles dans l'éthérification."

3) B. B. XV. 2512.

4) P. T. 1866. 201.

initiale dans l'action du permanganate sur l'acide oxalique en présence de l'acide sulfurique et du sulfate de manganèse ils en cherchent l'origine dans des actions secondaires et ne tardent pas à la trouver dans l'action consécutive des deux transformations suivantes:

$$2\,KMnO_4 + 3\,MnSO_4 + 2\,H_2O = K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 + 5\,MnO_2$$

$$\text{et} \quad MnO_2 + H_2SO_4 + H_2C_2O_4 = MnSO_4 + 2\,H_2O + 2\,CO_2$$

la seconde de ces transformations est celle dont l'observation montre le résultat, et qui présente l'accélération; il n'y a rien d'étonnant à cela puisque la première transformation engendre le peroxyde de manganèse dont la seconde a besoin pour son accomplissement.

M. Naumann [1]) paraît se ranger aussi de ce côté; du moins, ayant observé une accélération initiale dans la transformation de l'acide carbonique et de l'ammoniaque en carbamate, il se hâta de l'attribuer à l'influence accélératrice du carbamate formé.

M. Urech enfin, se trouvant en présence d'une accélération initiale, tandis qu'il étudiait l'action du brome sur les acides de la série grasse, fait observer [2]):

»Diese Resultate wären theoretisch unverständlich, wenn die Einwirkung des Broms in einem einfachen Substitionsvorgang bestände, denn unter dieser Voraussetzung müszte das Maximum der Geschwindigkeit bei Beginn des Einwirkens eintreten" [3]).

Dans cet état de la question j'ai cherché, d'une manière

---

1) A. C. CLX. 21.

2) B. B. XIII. 539.

3) „Ces résultats seraient incompréhensibles du point de vue théorique si l'action du brome comportait une simple substitution; cette supposition conduirait à une vitesse maximum au début de la transformation."

toute spéciale, à déterminer la *véritable nature de l'accélération initiale*, chaque fois que je la rencontrais dans le cours de mes expériences J'ai toujours trouvé que c'était un phénomène secondaire, et comme les observations antérieures ne rendent pas seulement possibles mais même nécessaires des actions perturbatrices, ma conviction est que l'accélération initiale ne forme pas d'une manière intrinsèque, le caractère de la transformation chimique.

Les études, faites sous ce rapport, concernent:

1⁰. La transformation allotropique du soufre;

2⁰. La formation de l'eau;

3⁰. La polymérisation de l'acide cyanique;

4⁰. L'oxydation de l'hydrogène phosphoré.

1⁰. *Accélération initiale dans la transformation du soufre.*

Fig. XVII.

Les phénomènes qui accompagnent la transformation du soufre rhombique en soufre monosymétrique ont été etudiés dans mon laboratoire par M. Reicher [1]). Pour cela on a mesuré la dilatation qui accompagne la transformation indiquée. L'appareil employé, un thermomètre de grande dimension (Fig. XVII) contenait, dans la boule *A*, du soufre rhombique, plongé dans de l'acide sulfurique (1,77) qui monta dans la tige divisée; il était chauffé dans l'eau bouillante, et au bout de quelque temps, la dilatation produite par la chaleur ayant eu lieu, une seconde dilatation révéla la transformation étudiée. En voici la grandeur relative de 5 en 5 minutes:

1, 2, 4, 5, 8, 11, 13, 15, 18, 17, 17, 16, 14, 12, 9, 7, 5, 4, 3, 2, 1.

La vitesse de transformation grandit donc dès le début, pour atteindre son maximum lorsque la moitié

---

1) D. R. 45.

du soufre environ est devenue monosymétrique [1]). Or il s'est révélé que cette accélération avait une origine toute naturelle dans l'action accélératrice et bien connue qu'exerce sur la transformation la présence du soufre monosymétrique.

2⁰. *Accélération initiale dans la formation de l'eau.*

En étudiant, dans un but spécial, la marche de la transformation du mélange tonnant à 440⁰, en présence de l'azote, j'avais introduit 13,8 cM^3 d'hydrogène électrolytique et 32,7 cM^3 d'air purifié dans la partie K d'un appareil représenté par la Fig. X p. 52; ce mélange gazeux était séparé, par un index de mercure I, d'une colonne d'air L, dont la longueur (L_n), mesurée comme il a été dit, indiqua la pression du gaz étudié. On en déduit la proportion de la partie du mélange tonnant inaltéré, qui s'y trouve, par la formule que voici:

$$\frac{L_1}{L_n}\left(1+\frac{79}{63}\right)-\frac{79}{63}$$

L_1 longueur primitive de la colonne d'air.

Le résultat obtenu est reproduit dans le tableau suivant:

Temps en heures.	Mélange tonnant inaltéré.	Diminution du mélange tonnant par heure.
0	1	
6	1	0
13	0,956	0,006
20	899	8
27	826	10
34	749	11

1) Sous ce rapport il y a un parallélisme curieux avec la transformation de l'acétate amylique tertiaire, étudiée par M. Menschutkin (B. B. XV. 2512).

Temps en heures.	Mélange tonnant inaltéré.	Diminution du mélange tonnant par heure.
41	0,669	0,011
55	525	10
69	399	9
83	317	6
111	173	5
139	102	3
181	060	1

L'accélération initiale est manifeste; seulement je n'ai pas tardé à m'assurer encore ici de la nature secondaire de ce phénomène. En effet, les expériences décrites p. 52 font voir que l'accélération signalée disparaît en dehors de l'azote. On sait du reste que la présence de l'azote conduit, dans l'explosion du mélange tonnant, à des composés nitreux; c'est évidemment dans ceux-ci que se trouve l'origine de l'accélération initiale dans l'expérience citée.

3°. *Accélération initiale dans la polymérisation de l'acide cyanique.*

La transformation de l'acide cyanique en cyamélide présente aussi une accélération initiale, comme il résulte des expériences p. 49, et de celles que reproduit le tableau suivant:

Temps en heures.	Pression en mM.	Diminution de la pression par heure.
0	201,6	0,31
48	186,7	0,52
73	173,7	0,42
96	164	

Or l'origine de l'influence accélératrice a encore pu être dévoilée ici. En effet la cyamélide formée favorise fortement la transformation de l'acide cyanique, ainsi que cela a été prouvé. Du reste l'expérience suivante démontrera que l'accélération dépend tellement du changement des parois qu'on peut la provoquer dans chaque phase de la transformation, et qu'elle n'est donc nullement bornée à la période initiale.

Dans cette expérience je me suis servi de l'appareil Fig. III et j'en ai rempli d'acide cyanique le compartiment *B* seulement, l'autre restant plein de mercure. La pression de cet acide fut mesurée de temps en temps sous volume constant:

Temps en heures.	Pression en mM.	Diminution de la pression par heure.
0	282,9	
		1,44
8	271,4	
		1,55
25	245	
		1,07
48	220,4	

On voit que l'accélération initiale s'est produite. Le résidu d'acide cyanique est distribué ensuite aux deux compartiments *A* et *B* en élévant l'appareil; en les séparant par son abaissement on voit l'accélération se produire de nouveau, toutefois seulement dans celui des deux compartiments dont les parois n'étaient pas couvertes de cyamélide; elle ne s'observe pas dans l'autre:

Temps en heures.	Pression et diminution de pression.			
	Compartiment B.		Compartiment A.	
0	108,8		110,6	
		0,14		0,044
25	105,3		109,5	
		0,136		0,094
48,5	102,1		107,3	
		0,104		0,076
120,5	94,6		101,8	

4°. *Accélération initiale dans l'action de l'oxyde d'azote sur l'hydrogène phosphoré.*

En étudiant la transformation indiquée, qui s'accomplit d'après l'équation suivante ;

$$PH_3 + 4NO = PO_4H_3 + 2N_2$$

mon frère observa un phénomène d'accélération des plus frappants. Il mélangea les corps cités, à volumes égaux environ, dans une éprouvette renversée sur une cuvette d'eau pure, et n'observa, dans les premiers instants, rien qui trahit une action chimique, si toutefois les gaz employés se trouvent à l'état de pureté. Seulement, au bout d'une ou de plusieurs heures, tout d'un coup, des fumées épaisses se produisent dans le mélange gazeux, et une diminution de volume, qui s'accomplit dans quelques minutes, indique la transformation exprimée par l'équation citée.

Or, ici encore, l'accélération se trouve être un phénomène secondaire ; en effet mon frère vit la moindre trace d'air atmosphérique, introduite dans le mélange gazeux, déterminer sa transformation, accompagnée des phénomènes qu'il avait vu se produire spontanément, et fut ainsi conduit à la supposition que l'air, se dissolvant dans l'eau de la cuvette, s'est introduit au bout de quelque temps dans l'éprouvette qui contenait le mélange d'oxyde d'azote et d'hydrogène phosphoré. L'expérience ne tarda pas à justifier cette prévision, en effet, si l'entrée de l'air à travers de l'eau dans la cuvette est rendue impossible, le mélange gazeux se conserve sans altération notable.

C'est par suite de ces considérations et à cause de ces expériences que je considère le phénomène, nommé induction chimique ou acccélération initiale, comme de nature accessoire. Dès lors une valeur tout spéciale revient à l'apparation de ce phénomène dans les études dynamiques : elle indique d'une manière précieuse l'omission de quelque précaution nécessaire.

MARCHE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE.

TROISIÈME PARTIE.

APPLICATIONS.

I. Détermination du nombre de molécules qui prennent part a une transformation chimique. Méthode à volume constant (Décomposition de l'hydrogène arsénié et de l'hydrogène phosphoré).

La différence qui se manifeste dans la marche des transformations chimiques à mesure que le nombre de molécules qui y prennent part varie, donne la solution d'un problème assez intéressant. Dans les premiers chapitres, la marche des transformations a été déduite du nombre des molécules entrant en action; dans celui-ci je me propose, au rebours, de déduire ce nombre de la marche observée.

Ceci posé, le principe sur lequel repose la solution de la question est simple. En effet, la marche de la transformation devant répondre à l'équation:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\,C^n$$

dans laquelle n exprime le nombre des molécules, il s'agit de déterminer cette grandeur par l'expérience.

Ce principe, pouvant être appliqué de diverses manières, je commencerai par développer la méthode qui repose sur l'étude de la marche de la transformation sous volume constant.

On a affaire, dans ce cas, à l'intégrale de la formule précédente :

$$l \cdot \frac{1}{C} \text{ ou } \frac{1}{C^{n-1}} = kt + \text{Constante}$$

et il s'agit de déterminer à laquelle de ces équations le phénomène répond.

Les recherches, faites dans ce but, se rapportent à la décomposition de l'hydrogène arsénié et de l'hydrogène phosphoré. Il s'agit donc de vérifier, par l'expérience, si ces décompositions répondent aux équations suivantes qu'on leur attribue en général :

$$4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2$$
$$4\,PH_3 = P_4 + 6\,H_2$$

c'est-à-dire si, en réalité, quatre molécules d'hydrogène arsénié ou phosphoré donnent, par leur action mutuelle, une molécule d'arsenic ou de phosphore et six molécules d'hydrogène.

Ces deux recherches ont été faites en mesurant la pression sous volume constant d'une certaine quantité de l'hydrogène arsénié ou phosphoré dans diverses phases de leur transformation. En effet on a dans les deux cas :

$$C_n = C_1 \left(3 - \frac{2\,P_n}{P_1}\right)$$

C_1 et P_1 étant la concentration et la pression initiale, C_n et P_n leurs valeurs après une transformation partielle.

L'appareil employé pour cette mesure a aussi été le même dans les deux cas ; il est représenté par la Fig. XI, p. 53 et l'on s'en sert comme il a été dit déjà. La seule différence existant dans les expériences faites avec l'hydrogène arsénié et celles faites avec l'hydrogène phosphoré consistait dans l'emploi d'un bain en cuivre de diphénylamine bouillant (310°) représenté

dans la Fig. XI pour l'un des corps, et pour l'autre corps celui d'un bain de soufre bouillant (440°) comme le représente la Fig. IX, p. 51.

J'ai fait figurer, dans le tableau suivant, les résultats, obtenus avec l'hydrogène arsénié :

Temps en heures (t).	Pression en mM. (P).	$\frac{1}{t} l \frac{P_1}{3P_1 - 2P_n}$	$\frac{1}{t} \left\{ \left(\frac{P_1}{3P_1 - 2P_n} \right)^3 - 1 \right\}$.
0	784,84	—	—
3	878,5	0,03948	0,422
4	904,05	3931	491
5	928,02	3943	581
6	949,28	3931	683
7	969,08	3933	814
8	987,19	3935	975

On voit, dans la variation des valeurs :

$$\frac{1}{t} \left\{ \left(\frac{P_1}{3P_1 - 2P_n} \right)^3 - 1 \right\}$$

variation notable de 0,422 jusqu'à 0,975, que la marche de la transformation ne réprond pas à l'équation quadrimoléculaire :

$$\frac{1}{C^3} = kt + \text{Constante}$$

et que la transformation étudiée ne correspond donc nullement à l'équation citée :

$$4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2.$$

Par contre les valeurs :

$$\frac{1}{t}\, l \,.\, \frac{P_1}{3\,P_1 - 2\,P_n}$$

offrent une constance frappante, car elles ne varient que de 0,03931 à 0,03948.

Je me crois donc autorisé à conclure qu'une transformation unimoléculaire s'accomplit dans le cas présent, c'est-à-dire que chaque molécule d'hydrogène arsénié se décompose indépendamment de toute autre, d'après l'équation :

$$AsH_3 = As + 3\,H$$

et que ce n'est qu'après coup que les molécules d'arsénic (As_4) et d'hydrogène (H_2) se forment.

D'autre part j'ai réuni dans le tableau suivant les résultats, obtenus avec l'hydrogène phosphoré :

Temps en heures (t).	Pression en mM. (P).	$\frac{1}{t}\, l \,.\, \frac{P_1}{3P_1 - 2P_n}$.	$\frac{1}{t}\left\{\left(\frac{P_1}{3\,P_1 - 2\,P_n}\right)^3 - 1\right\}$.
0	758,01	——	——
4	769,34	0,00330	0,024
9	781,46	308	24
14	795,57	324	26
24	819,16	318	29
35,9	843,71	310	32
46,3	865,22	312	37

On le voit, les conclusions sont entièrement conformes à celles obtenues avec l'hydrogène arsénié. Je ferai observer

encore que le phosphore produit a été identifié par son point de fusion (44⁰).

Des expériences analogues, faites avec l'ammoniaque, ont démontré qu'à 440⁰ après 10 heures la décomposition de ce corps est encore imperceptible:

Pression initiale . .	825,16	mM.
» finale . . .	825,21	»

J'ajouterai qu'à 440⁰ après 100 heures la combinaison de l'azote avec l'hydrogène n'a pu être constatée au moyen de l'appareil représenté par les Fig. VIII, p. 50 et X, p. 52.

II. Détermination du nombre de molécules qui prennent part à une transformation chimique. Méthode à volume variable. Action du brome sur l'acide fumarique. Polymérisation de l'acide cyanique. Transformation trimoléculaire.

Tandis que la méthode décrite pour déterminer le nombre des molécules, qui prennent part à une réaction, repose sur l'étude de la marche de la transformation sous volume constant, celle qui sera développée dans ce qui va suivre a pour point de départ l'influence de la variation du volume sur la vitesse de la transformation. En effet cette influence dépend du nombre des molécules qui y prennent part, comme cela résulte des équations suivantes:

$$-\frac{d.C_{I}}{d.t} = kC_{I}^{n} \quad \text{et} \quad -\frac{d.C_{II}}{d.t} = kC_{II}^{n}$$

par conséquent:

$$\frac{d.C_{I}}{d.t} : \frac{d.C_{II}}{d.t} = C_{I}^{n} : C_{II}^{n}$$

et

$$n = \frac{l.\left(\frac{d.C_{I}}{d.t} : \frac{d.C_{II}}{d.t}\right)}{l.(C_{I} : C_{II})}.$$

Il ne s'agit pas seulement ici d'une méthode parallèle à celle qui a été mentionnée dans le chapitre précédent, mais bien d'une méthode, qui la surpasse par sa simplicité et par la sûreté qu'elle permet d'apporter dans les déterminations.

En effet, la méthode du chapitre précédent perd toute valeur si une influence perturbatrice agit sur la marche de la transformation; tandis que la méthode qui va être décrite permettra précisement de se débarrasser de ces influences fâcheuses. Cet avantage résulte de ce que la variation de volume, produite sur une grande échelle, entraînera, dans les vitesses, des variations très-différentes à mesure qu'une, deux, trois ou plusieurs molécules prendront part à la transformation; cette vitesse se réduira p. e. à la moitié, au quart, au huitième etc. dans les cas cités par le doublement du volume. Or, c'est en présence de ces grandes différences que les influences perturbatrices deviennent moins sensibles.

La méthode à volume variable a été appliquée aux deux cas suivants:

1⁰. A l'étude de l'action du brome sur l'acide fumarique;
2⁰. A l'étude de la polymérisation de l'acide cyanique.

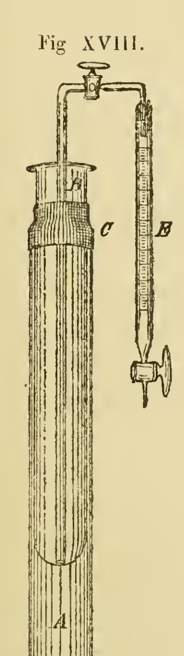
1⁰. *Action du brome sur l'acide fumarique.*

L'addition du brome à l'acide fumarique en solution aqueuse, avec production d'acide dibromosuccinique, offre, dans sa marche, des irrégularités qui rendent inapplicables la méthode à volume constant. Ces irrégularités résultent de la décomposition de l'acide dibromosuccinique formé, avec production des acides bromomaléique et tartrique. L'application, au contraire, de la méthode à volume variable n'a pas tardé à donner des résultats satisfaisants.

C'est M. Reicher qui, dans mon laboratoire, a fait usage,

pour ce cas, de l'appareil Fig. XVIII, dont l'avantage consiste en ce que la solution de brome et d'acide fumarique contenue dans A ne peut perdre du brome par évaporation. En effet l'appareil est rempli complètement par le liquide qui contient 2,3 grammes d'acide fumarique et la quantité correspondante de brome par litre; l'écoulement du liquide se fait par le robinet en descendant le cylindre B dans A; ensuite c'est à l'aide de la petite burette E qu'un volume déterminé de la solution est introduit dans l'iodure de potassium. On titrait ainsi le brome à l'aide de l'hyposulfite, dont la quantité nécessaire est proportionnelle à la concentration du système que l'on doit déterminer. Le résultat des expériences se trouve dans le tableau suivant:

Fig XVIII.



Temps exprimé en minutes.	Concentration [1].	$\frac{d.C_I}{d.t}$ [2].
t.	C_I.	
0	8,88	0,0106
95	7,87	

C'est alors qu'on procède à la variation du volume en introduisant de l'eau dans l'appareil par le robinet; le mélange établi on recommence la détermination des titres:

Temps exprimé en minutes.	Concentration.	$\frac{d.C_{II}}{d.t}$.
t.	C_{II}.	
0	3,81	0,00227
132	3,51	

---

[1]) Comme le choix des unités est sans influence sur le résultat, la quantité de cM³ d'hyposulfite a été prise égale à la concentration; elle lui est proportionelle.

[2]) La valeur $\frac{d.C_I}{d.t}$ a été remplacé dans le calcul par le rapport des différences $\frac{8,88-7,87}{95}$.

En calculant la valeur de n d'après l'équation :

$$n = \frac{l \cdot \left(\frac{d \cdot C_{I}}{d \cdot t} : \frac{d \cdot C_{II}}{d \cdot t} \right)}{l \cdot (C_{I} : C_{II})}$$

on la trouve égale à 1,87 [1]). Or, s'il s'agissait d'une transformation uni-, bi- ou tri-moléculaire, sans influence perturbatrice, la valeur obtenue serait respectivement 1, 2 ou 3 ; cette influence étant présente, ainsi qu'on doit s'y attendre, on obtiendra, au lieu de nombres entiers, des valeurs un peu différentes. Cela étant observé, le résultat 1,87 permet de considérer la transformation étudiée comme bimoléculaire ; on pourrait du reste s'attendre à la chose.

2⁰. *Polymérisation de l'acide cyanique.*

La polymérisation de l'acide cyanique offre aussi, dans sa marche, des irrégularités qui rendent inapplicable la méthode sous volume constant. Ces irrégularités proviennent de l'influence accélératrice qu'exerce la présence de la cyamélide formée. Par conséquent on se trouve ici en présence des plus grandes difficultés que puisse présenter l'étude de la marche de la transformation ; je rappelle que les recherches citées de M. Urech [2]) ont prouvé que même dans les liquides la formation d'un dépôt accélérant offre un grave inconvénient ; dans l'état gazeux auquel se rapportent les expériences suivantes sur l'acide cyanique, cet inconvénient est bien plus sérieux encore. C'est ainsi que la question de savoir combien de molécules d'acide cyanique produisent la cyamélide par leur action mutuelle, m'a occupé pendant plusieurs années à diverses repri-

---

[1]) Pour les concentrations on a pris les valeurs moyennes p. e. $C_{I} = \frac{8,88-7,87}{2}$.

[2]) p. 73.

ses, et que plus de 500 expériences ont été faites en vue de sa solution.

La méthode à volume variable, dont les avantages ont été signalés, a encore dû être perfectionnée ici par la réalisation d'une condition spéciale. Celle-ci consiste en ce que la vitesse de transformation n'a pas seulement été comparée dans des états de concentration extrêmement différents, mais aussi dans des vases dont l'état de parois était égal autant que possible. C'est en remplissant plus ou moins cette condition que les recherches peuvent être divisées en trois groupes:

a. Comparaison des vitesses initiales dans des vases purs;

b. Comparaison des vitesses dans diverses parties d'un même appareil, dont les parois sont couvertes d'une couche de cyamélide formée;

c. Comparaison des vitesses dans le même appareil; état des parois comme précédemment.

Je commencerai par l'aperçu des résultats; j'y ajouterai ensuite la description des appareils:

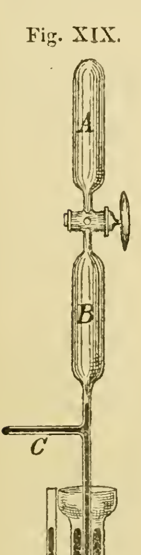
N°.	Temps en heures. t.	Concentration [1]. C.	$n = \frac{l.\left(\frac{d.C_I}{d.t} : \frac{d.C_{II}}{d.t}\right)}{l.(C_I : C_{II})}$.
1.	23	I. 188,84 / 153,46	2,9
	20	II. 79,07 / 76,04	
2.	72	I. 126,44 / 117,66	3,3
	48	II. 221,2 / 189,15	
3.	24	I*a*. 356,72 / 320,68	2,9
	48	II. 160,34 / 152,33	
	24	I*b*. 304,66 / 280,56	
4.	23	I. 244,97 / 220,37	2,8
	47	II. 111,03 / 105,3	
5.	24	I. 533,77 / 514,23	2,9
	73	II. 261,31 / 253,96	
6.	48	I. 568,7 / 555,56	3
	353	II. 283,36 / 271,47	
7.	17	I. 271,43 / 244,97	3,2
	$23\frac{1}{2}$	II. 109,48 / 107,28	
		Valeur moyenne	3

[1]) Le choix des unités étant sans influence sur le résultat, la pression de l'acide cyanique, réduite à 0°, a été prise comme concentration; cette pression lui est proportionnelle.

a. Comparaison des vitesses initiales dans des vases purs.

Le but de ces recherches étant de comparer les vitesses initiales dans des appareils de forme identique, mais sous des concentrations différentes, je me suis servi de l'appareil Fig. XIX.

Fig. XIX.



Après avoir plongé la partie inférieure de cet appareil dans du mercure, on vide les compartiments A et B, fermant ensuite le robinet qui les sépare; cela permet de remplir d'acide cyanique le compartiment B seulement (voyez p. 48 pour les détails) et d'y déterminer la vitesse initiale de transformation (Tableau N⁰. 1. I). Quand l'acide cyanique a disparu, du moins à moitié, le transvasement de B en A se fait en ouvrant le robinet et en descendant l'appareil dans la burette; c'est alors que, dans cet état de concentration inférieur, la vitesse initiale est de nouveau déterminée (N⁰. 1. II). Résultat 2,9.

b. Comparaison des vitesses dans diverses parties d'un même appareil, dont les parois sont couvertes d'une couche de cyamélide formée.

Une première fois, j'ai employé pour ces recherches un ballon Fig. V, p. 46, qui privé d'air et rempli d'acide cyanique servait à déterminer la vitesse de transformation (N⁰. 2. I). Cette vitesse connue, on descendait le ballon dans la burette de manière à y doubler la concentration de l'acide cyanique, par l'entrée du mercure; alors on déterminait de nouveau la vitesse de transformation (N⁰. 2. II). Résultat 3,3.

Une seconde fois, j'ai eu recours, dans le même but, à l'appareil Fig. XIX, mais dépourvu du robinet entre les compartiments A et B. L'acide cyanique se trouvait d'abord dans le compartiment A, le mercure remplissant B, ensuite, en élévant l'appareil, l'acide se répartit sur A et B également; enfin l'état primitif fut de nouveau reproduit. Dans

ces trois conditions successives la vitesse de transformation était déterminée (N⁰. 3. I *a*, II, I *b*). Résultat 2,9 [1]).

c. Comparaison des vitesses dans le même appareil; état des parois comme précédemment.

L'appareil Fig. III, p. 38 a servi dans ces expériences. Après en avoir vidé les deux compartiments, on remplit l'un d'eux seulement (soit *A*) d'acide cyanique, pour en déterminer la vitesse de transformation (N⁰. 4. I); c'est ensuite que l'on transvase la moitié de l'acide cyanique de *A* en *B* par une élévation de l'appareil, et l'on recommence l'observation de la vitesse dans le compartiment *A*, rempli d'abord (N⁰. 4. II). Résultat 2,8.

L'expérience a été reprise. Une première fois après addition d'air sec à l'acide cyanique pour diminuer l'influence des parois (N⁰. 5); une deuxième fois avec cette même précaution, mais en maintenant, de plus, l'égalité de température pendant la transformation par une circulation d'eau alimentaire de la ville autour du compartiment *A* (N⁰. 6). Résultats 2,9 et 3.

L'appareil décrit se prête aussi à la comparaison des vitesses initiales dans des vases purs sous concentration différente; c'est ainsi qu'on a comparé la vitesse initiale dans *A* (N⁰. 7. I) et (après transvasement du moitié) dans *B* (N⁰. 7. II). Résultat 3,2.

Il me paraît très-probable, en suite des résultats obtenus, que la polymérisation de l'acide cyanique est trimoléculaire (la valeur moyenne des résultats se trouve à 3), répondant ainsi à l'équation:

$$3\,CNOH = C_3 N_3 O_3 H_3$$

---

[1]) C_I et $\frac{d.C_I}{d.t}$ sont les valeurs moyennes de la première (I *a*) et de la troisième observation (I *b*).

et que par conséquent la cyamélide formée, dont on ignorait la grandeur moléculaire, a bien celle qui lui revient par l'équation citée. Toute doute disparaîtrait, à cet égard, de mon esprit, si mes recherches sur l'influence de l'humectation des parois (p. 72) ne m'avaient montré combien est grande l'action perturbatrice d'une couche de cyamélide qui, produite dans la réaction, couvre les appareils.

III. Recherche des mélanges (Décomposition des acides dibromo- et isodibromosuccinique).

Une autre application de l'étude de la marche de la transformation réside dans la possibilité de s'assurer par l'observation de cette marche si on a affaire à un corps simple ou à un mélange d'isomères. Supposons en effet qu'une transformation unimoléculaire soit produite par un mélange de corps isomères, la marche de la transformation ne répondra plus alors à l'équation citée:

$$-\frac{d\,.\,C}{d\,.\,t} = k\,C$$

parce que, à cause du mélange, deux transformations s'accomplissent en même temps suivant les équations:

$$-\frac{d\,.\,C}{d\,.\,t} = k_{\prime}\,C_{\prime} \quad \text{et} \quad -\frac{d\,.\,C_{\prime\prime}}{d\,.\,t} = k_{\prime\prime}\,C_{\prime\prime}\,.$$

L'expérimentateur, dans le cas où il ne saurait pas qu'il se trouve en présence d'un mélange, ne pourrait considérer que la variation de la concentration totale ($C = C_{\prime} + C_{\prime\prime}$) et ne trouverait pas la vérification de la relation :

$$-\frac{d\,.\,C}{d\,.\,t} = k\,C$$

mais bien de la suivante:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k_{,} C_{,} + k_{,,} C_{,,}$$ [1].

Comme essai de cette application j'ai étudié la marche de la transformation de trois substances:

1⁰. De l'acide dibromosuccinique;

2⁰. De l'acide isodibromosuccinique;

3⁰. D'un mélange de ces deux acides.

L'acide isodibromosuccinique perdant, comme son isomère, dans cette transformation, une molécule d'acide bromhydrique, l'étude des trois réactions s'est faite par la voie volumétrique, comme dans le premier chapitre; seulement on a opéré à 50⁰ sur la solution aqueuse dans des tubes scellés.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus:

Temps en minutes. t.	Titre. T.	Constante. k.
	1. Acide dibromosuccinique.	
		$k = \frac{1}{t} l. \frac{T_1}{3T_1 - 2T_n}$.
0	10,095 (T_1)	——
214	10,37	0,000114
380	10,57	113
	2. Acide isodibromosuccinique [2].	
		$k = \frac{1}{t} l. \frac{3T_1 - 2T_2}{3T_1 - 2T_n}$.
0	9,94 (T_2)	——
60	10,45	0,00081
150	11,11	81
300	11,93	77

---

[1]) Ceci ne revient au même que dans le cas où $k_{,} = k_{,,}$, c'est-à-dire si les deux isomères ont la même vitesse de transformation.

[2]) On a dû tenir compte de la transformation que subit l'acide isodibromosuccinique dans sa solution aqueuse à la température ordinaire. Le titre initial du liquide au moment de sa préparation était $T_1 = 9{,}83$.

Temps en minutes. t.	Titre. T.	Constante. k.
	3. Mélange des deux acides.	
		$k = \frac{1}{t} l . \frac{T_1}{3T_1 - 2T_n}$.
0	9,87 (T_1)	—
60	10,31	0,00068
155	10,76	56
300	11,23	47

Il suffit de jeter un regard sur les valeurs de k, dans les trois séries d'expériences, pour reconnaître une constance sensible en ce qui concerne les corps non-mélangés, l'acide dibromosuccinique ou son isomère, tandis que le mélange de ces deux acides se trahit par une diminution très-frappante dans les valeurs de k.

IV. Comparaison des vitesses de transformation. Isomérie des acides fumarique et maléique.

Dans cette quatrième application je touche au véritable but de mes recherches. Elles avaient été entreprises en vue de connaître les grandeurs précises et caractéristiques nécessaires pour comparer les propriétés chimiques d'un corps avec sa formule de constitution. Si on porte, du côté de ces propriétés chimiques, son attention sur la vitesse de transformation, on peut poser en principe qu'avant tout il est indispensable de connaître la valeur de k dans des circonstances bien définies, valeur que j'appellerai dans la suite »la constante des vitesses." En premier lieu, par conséquent, il s'agit de réaliser la marche normale de la transformation; en un mot:

»Toute comparaison de vitesses doit être précédée de la réalisation d'une marche de transformation normale."

Si cette condition ne se trouve pas remplie, on peut obtenir des résultats montrant des relations intéressantes, comme

le prouvent les recherches de M. Menschutkin sur l'éthérification, mais les relations rigoureuses et quantitatives nous restent cachées.

Cette condition fondamentale entrave singulièrement l'obtention de résultats, mais en revanche, non seulement la valeur des données obtenues augmente, mais on trouve encore le grand avantage d'être renseigné sur les erreurs expérimentales que l'on peut commettre, et de découvrir, peut-être, des actions perturbatrices, présentant quelque intérêt.

Je n'aurais pas consacré un chapître spécial à exprimer cette opinion, si l'occasion d'en tirer parti ne s'était présentée dans la question de l'isomérie des acides fumarique (*f*) et maléique (*m*).

Je saisis cette occasion pour passer en revue les différentes propriétés dont on doit tenir compte, me paraît-il, dans l'interprétation du cas d'isoméric que présentent ces deux substances:

1⁰. La grande facilité avec laquelle l'acide *m* s'unit au brome et à l'acide bromhydrique.

2⁰. La grande vitesse d'éthérification de l'acide *m* [1]).

3⁰. L'aptitude de l'acide *m* à former un anhydride.

4⁰. La relation, d'une part, entre l'acide *m* et l'acide tartrique inactif, et, d'autre part, entre l'acide *f* et l'acide racémique. Ces transformations se réalisent par l'action du permanganate de potassium [2]); la deuxième a été effectuée aussi par bromuration préalable et substitution ultérieure de l'hydroxyle au brome [3]).

5⁰. La bromuration, suivie d'un enlèvement d'acide bromhydrique, transforme l'acide *f* en acide bromo-*m*, et l'acide *m* en acide bromo-*f* [4]).

---

1) B. B. XIV. 2630.

2) B. B. XIII. 2150; XIV. 713.

3) A. C. CXLIX. 279.

4) A. C. CXCV. 56.

6⁰. L'acide acétylène-dicarbonique ($CO_2H . C \equiv C . CO_2H$) engendre, par addition de l'acide chlorhydrique, le même acide ($C_4O_4H_3Cl$) que l'acide tartrique ordinaire produit par l'action du pentachlorure de phosphore [1]).

7⁰. La réfraction moléculaire des acides *f* et *m* est égale [2]).

Il s'agit de prouver que les formules de constitution des acides *f* et *m*, telles que je les ai énoncées d'abord [3]) et que M. Le Bel les a admises ensuite [4]) s'accordent aves les phénomènes cités. J'ai posé ces formules comme il suit, dans le système de notations que j'ai fait connaître il y a quelques années [5]):

Acide fumarique.		Acide maléique.	
CO_2H	H	CO_2H	H
H	CO_2H	CO_2H	H

L'aptitude de l'acide m à former un anhydride n'entraîne pas de considérations spéciales, parce qu'elle m'a conduit [6]) à accepter, pour l'acide en question, celle des formules dans laquelle les deux groupes CO_2H sont les plus voisins l'un de l'autre.

La relation entre les acides m et tartrique inactif d'une part, et les acides f et racémique d'autre part avait été prédite par moi [5]) avant que M. Kékulé ne l'eût démontrée [7]).

La transformation de l'acide f en acide bromo-m et de l'a-

---

1) B. B. XV. 2694.

2) B. B. XVI. 3047.

3) Voorstel tot uitbreiding der structuur-formules in de ruimte p. 11.

4) S. C. XXXVII. 300.

5) Die Lagerung der Atome im Raume p. 40.

6) Maandblad voor Natuurwetenschappen. VI. 45.

7) B. B. XIII. 2150; XIV. 713.

cide m en bromo-f par la bromuration et l'enlèvement de l'acide bromhydrique [1]) se déduit nécessairement de mes conceptions:

L'acide maléique:

$$\begin{array}{cc} CO_2H & H \\ \hline CO_2H & H \end{array}$$

donne, par la bromuration, l'acide dibromosuccinique inactif:

$$\begin{array}{ccc} & Br & \\ CO_2H & \circlearrowleft & H \\ \hline CO_2H & \circlearrowright & H \\ & Br & \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{ccc} & H & \\ Br & \circlearrowleft & CO_2H \\ \hline CO_2H & \circlearrowright & H \\ & Br & \end{array}$$

cet acide, perdant les éléments de l'acide bromhydrique, produit:

$$\begin{array}{cc} Br & CO_2H \\ \hline CO_2H & H \end{array}$$

ce qui est l'acide bromo-fumarique.

La démonstration pour l'acide *f* est analogue à la précédente.

La formation d'un même acide $(C_4O_4H_3Cl)$, *par l'addition des éléments de l'acide chlorhydrique à l'acide acétylène-dicarbonique, et par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide tartrique ordinaire* [2]) se présente aussi comme une conséquence nécessaire de mes conceptions.

D'après ces conceptions l'addition indiquée produit:

$$\begin{array}{cc} CO_2H & H \\ \hline CO_2H & Cl \end{array}$$

tandis que l'acide tartique ordinaire:

---

[1]) A. C. CXCV. 56.

[2]) B. B. XV. 2694.

$$\begin{array}{c} OH \\ CO_2H \curvearrowleft H \\ \hline CO_2H \curvearrowright OH \\ H \end{array}$$

produira, par l'action de PCl_5, d'abord l'acide:

$$\begin{array}{c} Cl \\ CO_2H \curvearrowleft H \\ \hline CO_2H \curvearrowright Cl \\ H \end{array}$$

qui, perdant les éléments de l'acide chlorhydrique, se transforme en:

$$\begin{array}{cc} CO_2H & H \\ \hline CO_2H & Cl \end{array}$$

La réfraction moléculaire des acides f et m porte M. Kanonnikow [1]) à admettre dans ces deux corps l'existence d'une double liaison entre les deux atomes de carbone; M. Bruehl [2]) était parvenu à ce même résultat pour le cas d'isomérie analogue que présentent les acides mésaconique et citraconique; il s'exprime sous ce rapport dans les termes suivants:

»Il est impossible de prendre une décision quant à l'origine de l'isomérie de ces corps. M. Fittig accepte, comme il est connu, que l'acide citraconique et l'acide maléique contiennent un atome de carbone non-saturé. L'identité de la réfraction moléculaire des éthers citraconique et mésaconique n'est pas favorable à cette opinion. En effet, si la constitution de l'acide citraconique était comme le veut M. Fittig, on devrait s'attendre, conformément aux expériences dont on dispose, qu'un corps, tellement différent dans sa

---

1) B. B. XVI. 3047.

2) B. B. XIV. 2742.

constitution, serait doué d'une réfraction moléculaire différente aussi" [1]).

La seule difficulté qui s'oppose à mes conceptions réside par conséquent dans les deux phénomènes, cités d'abord:

1⁰. *La grande vitesse de la combinaison du brome et de l'acide bromhydrique avec l'acide m* correspond, d'après M. Fittig [2]), à l'état non saturé d'un des atomes de carbone dans cet acide, comme l'indique la formule de constitution que défend ce chimiste:

$$\begin{array}{l} H_2C \,.\, CO_2H \\ \quad\;\; | \\ = C \,.\, CO_2H. \end{array}$$

2⁰. *La grande vitesse d'éthérification de l'acide m* correspond, d'après M. Menschutkin, à la présence d'un groupe $H_2C \,.\, CO_2H$ dans la formule de constitution de cet acide, comme le veut M. Fittig.

Or, on se trouve ici précisemment dans le domaine des vitesses de transformation, et un seul pas fait dans cette direction, en tenant compte du principe énoncé, a enlevé aux observations citées une grande partie de leur valeur, du moins au point de vue expérimental. Il résulte en effet de ce qui va suivre que l'aptitude de l'acide maléique à l'addition chimique et à l'éthérification tient en grande partie à la faci-

---

1) Was nun die Ursache der Isomerie dieser Substanzen ist, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Herr Fittig nimmt bekanntlich an, dasz die Citraconsäure wie die Maleinsäure ein zweifach ungesättigtes Kohlenstoffatom enthält. Die Identität der Molekularrefraction der Citracon- und Mesaconsäure-äther bestätigt nun diese Ansicht nicht. Denn würde die Constitution dieser Körper obiger Auffassung entsprechen, so stünde allen bisherigen Erfahrungen gemäss zu erwarten, dasz solche Körper von ganz verschiedener Bindungsweise der Atome auch verschiedene Molekularrefraktion besitzen.

2) B. B. X. 518.

lité avec laquelle cet acide se dissout dans l'eau et engendre son anhydride.

1°. *Comparaison des vitesses de combinaison du brome aux acides fumarique et maléique.*

On a cru que les acides *f* et *m* se comportaient d'une manière très-différente vis-à-vis du brome parce que l'on observait toujours après avoir fait le mélange de ces acides avec du brome et un peu d'eau. L'addition s'accomplit alors en très-peu de temps pour l'acide *m* et dure des semaines pour l'acide *f*. Or, cette différence doit nécessairement résulter, du moins en partie, de la présence de l'eau, qui, en dissolvant aisément l'acide maléique, favorise énormément son action sur le brome.

Pour obtenir une marche de transformation normale et par conséquent des données comparables, j'ai opéré sur des solutions aqueuses des deux acides, de même concentration. Je me suis servi pour cela d'un appareil semblable à celui de la Fig. XVIII page 89; il se trouvait rempli alternativement d'une solution aqueuse d'acide *m* et de brome, et d'une solution d'acide *f* et de brome en proportions moléculaires. On titrait de temps en temps le brome disparu et obtenait ainsi les résultats que contient le tableau suivant:

Temps exprimé en minutes.	PARTIE DU BROME DISPARUE.	
	Maléique.	Fumarique.
0	0	0
90	0,25	0,11
160	0,39	0,17
280	0,49	0,23
450	0,59	0,29

On voit que la différence s'accuse encore dans le sens voulu, mais elle n'est par très-grande, la vitesse d'addition, dans l'acide maléique, dépassant un peu le double de celle de l'acide fumarique.

En suite de cette observation il devient facile de combiner en peu de temps l'acide *f* au brome. On n'a qu'à ajouter au brome une solution concentrée de cet acide (en quantité équivalente) dans une lessive de potasse caustique. On voit alors qu'au bout de 48 heures déjà il se produit une cristallisation abondante d'acide dibromosuccinique pur, après addition d'acide sulfurique.

2⁰. *Comparaison des vitesses d'éthérification des acides fumarique et maléique.*

D'après les travaux de M. Menschutkin la vitesse d'éthérification de l'acide *m* serait beaucoup plus grande que celle de son isomère; ce chimiste trouve, en effet, que 51,45 et 34,69 pCt. des deux acides étaient respectivement éthérifiés au bout d'une heure de chauffe à 150⁰ lorsqu'on les mélangeait avec la quantité équivalente d'alcool.

Il est évident que les conditions nécessaires pour obtenir une marche de transformation normale ne sont pas remplies dans cette expérience. C'est dans mon laboratoire que M Schwab[1]) s'est proposé d'éviter cet inconvénient en chauffant les acides en présence d'un grand excès d'alcool à 100⁰. Or il n'a pas tardé à constater un trait qui distingue l'acide *m* des autres acides, et rend la comparaison de sa vitesse d'éthérification avec celle des autres acides assez illusoire. Voici en effet quelques-uns des résultats obtenus:

Temps exprimé en heures.	PARTIE NON-ÉTHÉRIFIÉE.			
	Fumarique.	Acétique.	Benzoïque.	Maléique.
0	1	1	1	1
8	0,97	0,98	0,99	0,55

[1]) D. S. 39.

On voit que, dans les conditions où 3 pCt. au plus des autres acides se trouvent éthérifiés, la moitié de l'acide *m* disparaît. Or il n'a pas été difficile de démontrer qu'à 100⁰ l'acide *m* se transformait dans son anhydride, de sorte qu'on ne comparait plus les vitesses d'éthérification des acides, mais bien la vitesse avec laquelle l'acide *m* formait son anhydride et s'éthérifiait, sous l'influence de l'alcool, avec la vitesse d'éthérification des autres acides.

A la suite des résultats de M. Schwab, M. Menschutkin a fait paraître une note [1]) d'après laquelle, tout en reconnaissant la possibilité de la formation d'anhydride à 100⁰, il pense pourtant qu'elle soit trop faible pour exercer une influence considérable sur la vitesse d'éthérification. Les choses étant telles, l'étude de la formation de l'anhydride *m* à 100⁰ a été reprise dans mon laboratoire par M. Reicher [2]), en vue de connaître cette fois la vitesse avec laquelle elle a lieu.

M. Reicher a basé une méthode pour déterminer cette vitesse sur la mesure de la pression des vapeurs émises par l'acide *m* dans le vide à 100⁰, vapeurs qui ne consistent que dans un mélange d'anhydride *m*, assez volatil à 100⁰, et d'eau, produits tous les deux par la décomposition de l'acide *m*. Cette circonstance a été prouvée par le fait de la production d'anhydride en refroidissant les vapeurs émises; ce corps se dépose alors en goutelettes qui montrent le phénomène caractéristique de la surfusion; la preuve a été corroborée encore par la densité des vapeurs émises qui, par rapport à l'hydrogène, s'est trouvée égale à 28,4, tandis que le mélange d'anhydride et d'eau, comme le produit la décomposition de l'acide *m*, exigerait 29.

Celà établi, 0,0689 grammes d'acide *m* ont été chauffés à 100⁰ dans un ballon vidé, jaugeant 1421 cM^3, et, afin

---

[1]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. II. 117.

[2]) L. c. II. 308.

de connaître la vitesse de formation d'anhydride, on a mesuré de temps en temps la pression des vapeurs émises :

Temps exprimé en heures.	Quantité d'anhydride formé.
0	0
1	0,12
2	0,15
3	0,25
4	0,34
5	0,42
6	0,57
6,5	0,64
7,5	0,74
8,5	0,79
9,5	0,86
10,5	0,89
11,5	0,91

On voit que la formation d'anhydride se produit à 100^0 dans le vide avec une vitesse très-considérable ; en effet, la quantité éthérifiée de l'acide *m* au bout de 8 heures à 100^0 dans les expériences citées de M. Schwab, pourrait, d'après les observations citées, provenir dans sa totalité de l'anhydride préalablement formé. Les expériences d'éthérification avec l'acide *m* n'ont donc, même à 100^0, aucune valeur pour en déceler la constitution ; à 150^0, température à laquelle opère M. Menschutkin, les conditions sont encore plus défavorables.

V. Comparaison des vitesses de transformation. Saponification par les différentes bases.

Afin d'obtenir des données précises et comparables sur le pouvoir saponifiant des bases solubles j'ai déterminé, en commun avec M. Reicher, dans quelques-uns de ces cas, la valeur de la constante de vitesse. Nous avons étudié à cet effet, à la température de 10^0, l'action des corps cités sur l'acétate d'éthyle, action qu'exprime l'équation suivante:

$$C_4H_8O_2 + MOH = C_2H_3O_2M + C_2H_6O$$

où M indique le métal que contient la base employée.

Un appareil, de construction semblable à celle de la Fig. XVIII p 89, contenait le mélange des corps nécessaires (la base dans un léger excès) dissous dans l'eau, la concentration ne dépassant pas celle qui a été appelée gazeuse. La température était maintenue constante à l'aide d'un courant d'eau autour de l'appareil, et à des intervalles connus (déterminés en secondes à l'aide d'un chronomètre) on détermina le titre alcalin du liquide. Ces données permettent le calcul de la constante de vitesse k à l'aide de la relation suivante:

$$k = \frac{2{,}3025 \times 2326}{t\, T_\infty}\, l . \frac{T_n (T_1 - T_\infty)}{T_1 (T_n - T_\infty)} .$$

T_1 T_n et T_∞ étant les titres de 100 cM^3 du liquide au commencement, au bout d'une transformation partielle, et à la fin de la saponification; ces titres sont exprimés dans des cM^3 d'un liquide $^1/_{23,26}$ normal; t étant le temps écoulé, exprimé en minutes.

Le tableau suivant contient les résultats:

A. *Saponification par la soude.*

N°.	Temps.	Titre.	Constante de vitesse.
1.	0	61 95	
	4,89	50,59	2,36
	10,37	42 4	2,38
	29,18	29,35	2,33
	∞	14,92	
2.	0	64,85	
	4,21	51,18	2,39
	9,63	40,62	2,34
	∞	2,61	
3.	0	64,21	
	3,08	55,65	2,32
	9,94	43,29	2,36
	30,07	28,1	2,37
	∞	13,17	

Résultat : $k = 2,356$ [1]).

B. *Saponification par la potasse.*

N°.	Temps.	Titre.	Constante de vitesse.
1.	0	59,64	
	3,45	51,46	2,25
	7,43	44,24	2,33
	21,98	30,77	2,29
	∞	10,98	
2.	0	71,5	
	3,22	64,68	2,39
	9,94	55,54	2,38
	22,95	46,54	2,42
	∞	37,55	

Résultat : $k = 2,343$.

[1]) Valeur presque identique à celle qu'a obtenue M. Warder B. B. XIV. 1361.

C. *Saponification par la baryte.*

N°.	Temps.	Titre.	Csnstante de vitesse.
1.	0	168,27	
	3,41	154,55	2,21
	∞	134,47	
2.	0	73,72	
	3,63	63,89	2 25
	10,52	52,52	2,22
	29,89	39,1	2,14
	∞	27,69	
3.	0	79,41	
	3,63	69,61	2,15
	10,19	58,52	2,14
	20,28	48,91	2,2
	∞	34,79	

Résultat : $k = 2,187$.

Il y a, par conséquent, dans les vitesses de la saponification effectuée par les trois bases, une différence très-petite. [1])

[1]) Pour la chaux la valeur de k a été trouvée à 2,329.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA TRANSFORMATION CHIMIQUE.

PREMIÈRE PARTIE.

DONNÉES EXPÉRIMENTALES.

DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE DIBROMOSUCCINIQUE. ACTION DU CHLORACÉTATE DE SOUDE SUR LA SOUDE CAUSTIQUE. TRANSFORMATION DE L'ACIDE CHLORACÉTIQUE DANS SA SOLUTION AQUEUSE.

La marche normale de la transformation chimique doit, avant tout, être réalisée pour pouvoir comparer des vitesses; on ne saurait se faire, sans cela, une idée nette de l'influence de la température sur cette vitesse. C'est pourquoi je me suis posé le problème qui forme l'entête de ce chapitre, seulement après avoir étudié la transformation normale.

Je résumerai d'abord les données expérimentales qui ont été recueillies dans mon laboratoire en étudiant, à différentes températures, la marche normale des transformations suivantes :

1°. La décomposition de l'acide dibromosuccinique;

2°. L'action du chloracétate de soude sur la soude caustique;

3°. La transformation de l'acide chloracétique dans sa solution aqueuse.

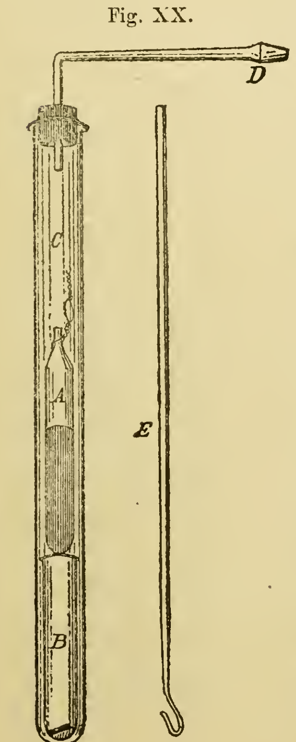
1°. *Influence de la température sur la vitesse de décomposition de l'acide dibromosuccinique.*

Ayant observé que la transformation de l'acide dibromosuccinique en solution aqueuse à 100⁰ ne répond qu'approximativement à l'équation:

$$C_4H_4O_4Br_2 = C_4H_3O_4Br + HBr$$

je commencerai par indiquer la grandeur des réactions secondaires qui s'accomplissent à des températures différentes. A cet effet on a déterminé l'augmentation du titre acide que subit une solution d'acide dibromosuccinique à la suite d'une élévation de température prolongée de 75⁰, 100⁰, 125⁰ et 150⁰. Je me suis servi de tubes scellés de la manière connue; j'ajouterai que l'acide carbonique, formé par une décomposition secondaire de l'acide en question, a été éliminé avant la détermination du titre pour donner à celle-ci une plus grande exactitude. C'est pour cela que les tubes (*A* de la Fig. XX), ouverts après avoir été chauffés, ont été introduits, à l'aide de la pièce *E*, dans une espèce d'exsiccateur; celui-ci contenait dans *B* un fragment de potasse, et après l'avoir adapté en *D* à la pompe pneumatique, l'on y produisait un vide partiel dans lequel les tubes étaient exposés pendant 24 heures [1]).

Fig. XX.



Le tableau suivant indique l'augmentation du titre [2]), après une élévation de température d'une durée déterminée, exprimée en heures:

---

[1]) Des recherches spéciales ont prouvé que l'on se débarasse ainsi de l'acide carbonique sans perdre de l'acide bromhydrique.

[2]) Chaque donnée est la valeur moyenne de deux observations.

75°.		100°.		125°.		150°.	
25 *h.*	0,507	3,3 *h.*	0,501	0,5 *h.*	0,464	0,1 *h.*	0,396
35 »	0,519 [1])	4,3 »	0,504	0,8 »	0,462	0,2 »	0,356

Il résulte de ce tableau qu'en-dessous de 100⁰ l'élévation du titre initial indique que la transformation répond sensiblement à une simple perte d'acide bromhydrique, mais qu'en-dessus de 100⁰ les réactions secondaires deviennent prépondérantes.

Je me borne par conséquent à citer les valeurs de la constante de vitesse *k*, obtenues en-dessous de 100⁰:

Température.	Valeur de *k*.	
	Expérience [2]).	Calcul [3]).
101	0,0138	0,0138
89,4	0,00454	0,00458
80	0,002	0 00188
70,1	0,000734	0,000734
60,2	0,000284	0,000287
50	0,000108	0,000109
40	0,0000375	0,0000422
15 environ	0,0000042	0,0000039

[1]) Chiffre un peu trop élevé par une faute dans la détermination du titre.

[2]) Chaque donnée est la valeur moyenne de six observations.

[3]) La base du calcul sera indiquée plus tard.

2⁰. *Influence de la température sur la vitesse de la réaction du chloracétate de soude avec la soude caustique.*

Les expériences faites en vue de déterminer les valeurs de *k* dans cette réaction, pour des températures différentes, ont été exécutées dans mon laboratoire par M. Schwab, ainsi que celles citées à la page 26. En voici le résultat:

Température.	Valeurs de *k*.	
	Expérience [1].	Calcul.
130	0,217	0,217
120	0,0857	0,0856
110	0,0305	0,0338
100	0,0128	0,0133
90	0,00499	0,0525
80	0,00198	0,00207
70	0,000822	0,000818

3⁰. *Influence de la température sur la vitesse de la transformation de l'acide chloracétique dans sa solution aqueuse.*

Ces recherches ont été exécutées par M. Schwab comme les précédentes; elles ont produit les résultats que voici:

1) Chaque donnée est la valeur moyenne de trois à six observations.

Température.	Valeurs de *k*.	
	Expérience [1].	Calcul.
130	0,00237	0,00237
120	0,00105	0,00102
110	0,000436	0,000424
100	0,000173	0,000167
90	0,0000603	0,0000627
80	0,0000222	0,0000222

DEUXIÈME PARTIE.

RELATION ENTRE LA TEMPÉRATURE ET LA CONSTANTE DE VITESSE *k*.

Relation basée sur la thermodynamique. Comparaison du calcul avec l'expérience. Conclusions.

Il s'agit, dans ce chapitre, de réunir sous un seul point de vue, les données expérimentales qui viennent d'être résumées.

Il est nécessaire pour cela, d'anticiper sur quelques considérations relatives à l'équilibre chimique qui seront trai-

[1]) Chaque donnée est la valeur moyenne de six observations.

tées plus en détail dans la suite. Nous allons nous servir, en un mot, du lien que forme cet équilibre entre l'étude de la marche de la transformation et la thermodynamique, pour obtenir par là une relation entre la température et la valeur de la constante de vitesse k.

En me basant, par exemple, sur le cas d'équilibre chimique fourni par le gaz hypoazotique, équilibre que l'on peut représenter par le symbole suivant:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2\,,$$

je ferai observer qu'il s'agit ici de deux transformations contraires, représentées par deux équations différentes:

$$N_2O_4 = 2\,NO_2 \qquad \text{et} \qquad 2\,NO_2 = N_2O_4.$$

A chacune de ces deux transformations correspond, pour une température donnée, une certaine valeur de la constante de vitesse, soit $k_{,}$ pour la première et $k_{,,}$ pour la seconde. Or, d'après les principes de thermodynamique, ces deux grandeurs $k_{,}$ et $k_{,,}$ doivent satisfaire à la relation suivante:

$$\frac{d.\,log._n\,k_{,}}{d.\,T} - \frac{d.\,log._n\,k_{,,}}{d.\,T} = \frac{q}{2T^2}$$

non-seulement pour le cas spécial choisi comme exemple, mais même dans tout équilibre chimique; T étant la température absolue, q les calories développées dans la transformation de l'unité (soit 92 k^0 dans l'exemple choisi) du second système dans le premier, sous volume constant.

Cette équation n'établit pas la relation cherchée entre la température et la valeur de k, mais elle montre que cette relation aura la forme suivante:

$$\frac{d.\,log.\,k}{d.\,T} = \frac{A}{T^2} + B.$$

Ce résultat acquis, revenons aux expériences.

1°. *Influence de la température sur la vitesse de transformation de l'acide dibromosuccinique.*

En faisant usage de l'équation:

$$\frac{d \,.\, log. k}{d \,.\, T} = \frac{A}{T^2} + B$$

on arrive à la relation:

$$l \,.\, k = 0{,}0412\, t - 6{,}02219;$$

celle-ci se déduit de la précédente par la substitution suivante:

$$A = 0 \qquad B = 0{,}0412 \qquad T = t + 273.$$

2°. *Influence de la température sur la vitesse de l'action du chloracétate de soude sur la soude caustique.*

L'équation citée plus haut conduit de même à la relation:

$$l \,.\, k = 0{,}0404\, t - 5{,}91554$$

qui s'obtient en faisant:

$$A = 0 \qquad B = 0{,}0404 \qquad T = t + 273.$$

3°. *Influence de la température sur la vitesse de la transformation de l'acide chloracétique dans sa solution aqueuse.*

La même équation conduit à la relation:

$$l \,.\, k = -\frac{A}{T} + 11{,}695 \qquad l \,.\, A = 3{,}76125$$

en posant:

$$B = 0.$$

Pour la comparaison des résultats de l'expérience et du calcul je renvoie aux tableaux *p.* 112, 113 et 114.

Il me paraît que cette comparaison montre qu'une première approximation se trouve atteinte par la relation:

$$\frac{d \cdot log. k}{d \cdot T} = \frac{A}{T^2} + B \; ^{1}).$$

Toutefois j'insisterai moins sur la concordance des résultats de l'expérience et du calcul que sur une conclusion générale qu'on peut tirer dès à-présent, savoir :

»*L'influence de la température sur la vitesse de la transformation varie avec la réaction que l'on considère.*"

Cette proposition résulte clairement de l'équation citée plus haut :

$$\frac{d \cdot log._n k_{I}}{d \cdot T} - \frac{d \cdot log._n k_{II}}{d \cdot T} = \frac{q}{2 T^2}.$$

En effet, l'identité de la relation entre la température et la valeur de k pour diverses réactions conduirait à :

$$\frac{d \cdot log._n k_{I}}{d \cdot T} - \frac{d \cdot log._n k_{II}}{d \cdot T} = 0 \; ^{2}).$$

De là découle une deuxième condition fondamentale qu'on ne saurait négliger dans la comparaison des vitesses de différentes réactions. Après m'être attaché à montrer (p. 97) qu'avant tout il s'agit, dans ces études, de déterminer la valeur de k, j'ajouterai maintenant qu'en général la comparaison des valeurs de k, pour différentes réactions, donnera un résultat variant avec la température.

Cette difficulté ne peut s'éliminer que si l'on détermine, pour les réactions à comparer, non-seulement les valeurs de k, mais encore celles de A et de B dans l'équation:

---

[1]) Les grandeurs A et B pourraient être des fonctions de T; en ce qui regarde A, cela est même très-probable, parce que A est en rapport avec la chaleur de transformation q, qui varie, quoique légèrement, avec la température.

[2]) On verra dans la suite (p. 128) que cette relation peut être satisfaite, bien que dans des cas exceptionnels.

$$\frac{d \,.\, log.\, k}{d \,.\, T} = \frac{A}{T^2} + B \,.$$

La comparaison de ces valeurs pourra conduire à des résultats rigoureux, et d'après la relation:

$$\frac{d \,.\, log._n\, k_{\prime}}{d \,.\, T} - \frac{d \,.\, log._n\, k_{\prime\prime}}{d \,.\, T} = \frac{q}{2\, T^2}$$

l'on prévoit déjà sous ce rapport, pour des réactions contraires, comme par exemple:

$$N_2O_4 = 2NO_2 \quad \text{et} \quad 2\,NO_2 = N_2O_4$$

les relations suivantes:

1°. Les valeurs de B seront égales dans ces deux réactions.

2°. Les valeurs de A différeront de $\frac{q}{4{,}6}$.

TROISIÈME PARTIE.

TEMPÉRATURE D'INFLAMMATION.

Une des conclusions du chapitre précédent mérite une attention spéciale en ce qu'elle semble en contradiction avec le phénomène de l'inflammation.

En effet, les études qui viennent d'être résumées sur l'influence de la température sur la vitesse de la transformation conduisent à admettre une continuité dans cette influence; continuité qui résulte autant des expériences décrites que des

considérations théoriques que j'ai fait valoir. Pourtant le phénomène de l'inflammation paraît indiquer, par sa production subite à une température donnée, que la prétendue continuité admet des exceptions; M. Meyer p. e. s'exprime en cette matière dans les termes suivants [1]):

»Die niedrigste Temperatur, bei welcher eine bestimmte Umsetzung noch eintritt, bei brennbaren Stoffen als Entzündungstemperatur bezeichnet, könnte man allgemein die *Einwirkungstemperatur* nennen" [2]).

Il y a ici contradiction évidente avec les notions acquises touchant l'influence de la température sur la vitesse des transformations; ces notions excluent, en effet, toute accélération subite et exigent que, si une transformation se produit à une température donnée, elle s'accomplisse aussi à tout autre température, bien que sa vitesse varie cependant. Or une étude plus approfondie de ce sujet montrera que le phénomène de l'inflammation n'oblige en aucune façon à admettre l'existence d'une température à laquelle la transformation commencerait. Cela étant, ce phénomène rentrera complètement dans l'ordre des conceptions développées plus haut.

Le point de départ de cette argumentation se trouve dans trois conditions, qui doivent être remplies dans chaque transformation capable de produire une inflammation. Je ferai observer, avant de les citer, que je comprends sous le terme »inflammation" non-seulement les phénomènes de combustion, mais toute transformation totale qui s'accomplit par une élévation locale de la température jusqu'à ce qu'on appelle la température d'inflammation. Or, dans tout phénomène de cet ordre, on voit que les conditions suivantes sont réalisées:

---

1) Dynamik der Atome. 1883. 417.

2) „On pourrait appeler, en général, point de réaction, la température la plus basse à laquelle une transformation chimique déterminée s'accomplit encore, température que l'on a coutume de nommer point d'inflammation quand il s'agit de corps combustibles."

1°. La transformation qui produit l'inflammation est accompagnée d'un développement de chaleur;

2°. Cette transformation se produit déjà d'une manière plus ou moins lente en-dessous de la température d'inflammation;

3°. Cette transformation est accélérée par l'élévation de la température.

La nécessité de la première condition étant suffisamment démontrée par des phénomènes généralement connus, je me bornerai à citer les observations plus ou moins éparses qui conduisent à faire admettre la deuxième proposition; la troisième particularité semble commune à toute transformation chimique, et il n'y a donc pas lieu d'y insister ici. Ce sont les observations suivantes qui me paraissent établir qu'en-dessous de la température d'inflammation la transformation se produit déjà d'une manière plus ou moins lente:

L'oxydation du phosphore, de l'arsénic, du soufre, de l'hydrogène, de l'acide iodhydrique, de l'oxyde de carbone, de l'éther et de la paraffine a été constatée bien en-dessous de la température qui détermine l'inflammation; il en est de même de la transformation de l'ozone, du chlorure d'azote de l'acide cyanique, du mélange de chlore et d'hydrogène, de celui de chlore et de carbures hydrogénés, etc. [1]); elles se produisent d'une manière plus ou moins lente à des températures en-dessous de celles qui déterminent l'inflammation ou l'explosion.

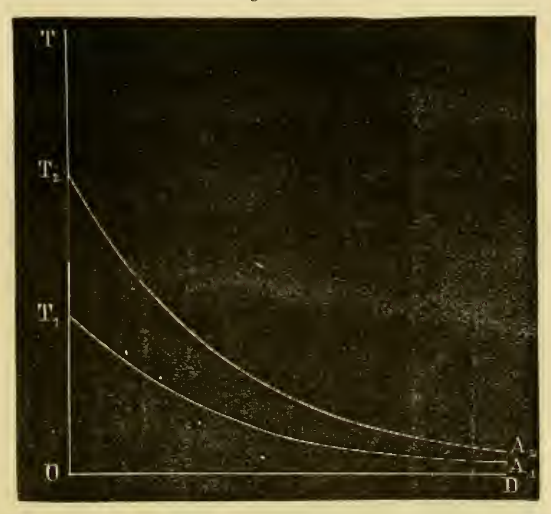
Or, les trois conditions citées étant remplies, il pourra se produire un phénomène tel qu'on l'observe dans l'inflammation. Supposons, afin de le démontrer, un milieu non-susceptible

---

[1]) S. C. XIII. 1. C. r. LXXVIII. 1853. B. B. XV. 2155; XVI. 139, 478. J'ai observé moi-même, peut être pour la première fois, l'oxydation lente de la paraffine chaude, accompagnée d'une phosphorescence ressemblant à la combustion au point de s'y méprendre.

de transformation chimique, p. e. l'air atmosphérique, et élevons localement (O Fig. XXI) sa température de 0^0 jus-

Fig. XXI



qu'à T_1. La source de chaleur étant enlevée, l'élévation de température se communiquera de proche en proche en produisant ainsi une espèce d'onde chaude, qui se propagera avec une certaine vitesse tout en prenant une température de plus en plus voisine de 0^0. La représentation graphique de la relation entre la température et la distance du point de départ O se donne par la ligne $T_1 A_1$ obtenue en mesurant les températures sur O T et les distances sur O D. Pour abréger, soit $\triangle$ T la diminution de la température dans l'onde chaude dans les premiers instants de sa propagation.

Supposons maintenant qu'il soit possible qu'une transformation chimique s'accomplisse dans le milieu dont il s'agit et qu'elle satisfasse aux trois conditions citées plus haut; en un mot, substituons par exemple à l'air atmosphérique le mélange tonnant. Une élévation locale de la température produira alors l'onde décrite, avec cette seule différence, qu'en se propageant, sa température diminuera moins vite, surtout

au début, parce que la transformation, excitée par l'élévation de la température, produira à son tour de la chaleur. La valeur de ΔT se trouve donc diminuée et la représentation graphique de l'onde chaude sera, pour ce cas-ci, la ligne $T_1 A_1$ Fig. XXII.

Fig. XXII.

Il s'agit maintenant de déterminer l'influence d'une élévation de la température initiale dans les deux cas.

Pour ce qui concerne le milieu non susceptible de transformation chimique (l'air atmosphérique) la chose est simple; il y aura, dans l'onde chaude, une diminution de température (ΔT) plus considérable (comme le représente la ligne $T_2 A_2$ Fig. XXI), en vertu de la différence de température plus grande entre l'onde et le milieu dans lequel elle se propage. En supposant la possibilité d'une transformation chimique (mélange tonnant) on introduit à côté de cette action qui augmente ΔT, une autre qui la diminue; en effet, la transformation, accélérée par la température plus élevée de l'onde, produira cette fois une quantité de chaleur plus con-

sidérable aussi. Or, si l'action retardatrice est supérieure, la valeur de ΔT deviendra plus petite à mesure que la température initiale s'élevera.

Cela posé on entrevoit la possibilité d'une température T_2 à laquelle la valeur de ΔT s'annullera, c'est-à-dire à laquelle l'onde chaude conservera sa température en se propageant, comme le représente la ligne horizontale $T_2 A_2$ de la Fig. XXII. De même une température initiale T_3, plus élevée encore, produira une onde chaude dont la température, au lieu de s'abaisser, s'élevera, jusqu'à celle que peut produire la transformation totale; c'est ce que représente la ligne $T_3 A_3$ Fig. XXII.

Il est évident que les ondes à température descendante ne produiront qu'une transformation insensible, tandis que celles où la température s'élève, conduiront à une transformation totale. Dès lors la température T_2 qui produit l'onde à température constante, répond parfaitement à la température d'inflammation.

Il ne serait pas difficile de traduire ce qui précède par une formule mathématique, mais il est préférable cependant de l'exprimer comme il suit:

»*La température d'inflammation est celle à laquelle la perte initiale de chaleur, dûe à la conductibilité etc., est égale à la chaleur que produit en même temps la transformation.*"

Il me semble qu'en vertu de ces considérations le phénomène d'inflammation rentre complètement dans les notions acquises sur l'influence de la température sur la vitesse des transformations.

ÉQUILIBRE CHIMIQUE.

PREMIÈRE PARTIE.

LES TROIS FORMES D'ÉQUILIBRE CHIMIQUE.

I. Équilibre chimique homogène. Équilibre d'éthérification. Avidité relative des acides nitrique et chlorhydrique. Équilibre des corps à pouvoir rotatoire opposé. Équilibre entre les oxydes de carbone, l'eau et l'hydrogène. Équilibre du gaz hypoazotique. Avidité relative des acides nitrique et chlorhydrique.

Tout ce qui concerne l'équilibre chimique est de la plus haute importance pour la connaissance des transformations chimiques. En effet, les phénomènes cités se rattachent les uns aux autres sitôt qu'on considère, avec M. Pfaundler, l'équilibre comme le résultat de deux transformations contraires qui s'accomplissent avec une vitesse égale ; les recherches en fait de transformation peuvent par conséquent utiliser les grands avantages que présentent pour l'étude les questions d'équilibre.

L'un de ces avantages a déjà été signalé : il se trouve dans la possibilité d'appliquer à l'équilibre chimique, d'après M. Horstmann, les principes de la thermodynamique ; l'autre se trouve dans ce que les difficultés expérimentales que présentent les questions de ce genre sont bien moins grandes que celles qui accompagnent l'étude des transformations ; c'est

pour ce motif que nos connaissances sur l'équilibre chimique sont bien plus complêtes.

Comme il y a trois formes d'équilibre à distinguer, savoir:
1⁰. L'équilibre homogène;
2⁰. » hétérogène;
3⁰. » des systèmes condensés.
je choisirai comme point de départ *l'équilibre homogène*, parce que ce dernier se rattache étroitement aux transformations étudiées. Dans cet équilibre, les corps se trouvent dans un état homogène:

soit gazeux: $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$

soit dissous: $HCl + NO_3Na \rightleftarrows NO_3H + ClNa$

et les transformations contraires, dont il s'agit, s'assimilent à celles que les études précédentes ont fait connaître, elles aussi, en effet, s'accomplissent dans un milieu homogène.

Ce rapprochement est tellement intime *qu'une étude de la vitesse seule des transformations contraires pourrait, dans le cas de l'homogénéité, déterminer le rapport des deux systèmes dans l'état d'équilibre*. Pour conserver l'un des exemples choisis:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2,$$

si l'étude de la vitesse des deux transformations:

$$N_2O_4 = 2\,NO_2 \quad \text{et} \quad 2\,NO_2 = N_2O_4$$

a fait connaître les constantes de vitesse pour chacune d'elles, soit $k_{\prime}$ et $k_{\prime\prime}$, l'équilibre dépendra de la relation:

$$k_{\prime} C_{\prime} = k_{\prime\prime} C_{\prime\prime}^2.$$

$C_{\prime}$ et $C_{\prime\prime}$ étant les concentrations des systèmes N_2O_4 et $2\,NO_2$ en choisissant les unités indiquées p. 23 (soit 92 K^0. par M^3).

Cette relation résulte de ce que, dans l'état d'équilibre, les

vitesses des réactions contraires sont égales, vitesses qui sont déterminées par les équations connues:

$$- \frac{d \,.\, C_{\prime}}{d \,.\, t} = k_{\prime} C_{\prime} \quad \text{et} \quad - \frac{d \,.\, C_{\prime\prime}}{d \,.\, t} = k_{\prime\prime} C_{\prime\prime}^{2}.$$

Si l'on généralise cette condition qui se trouve réalisée dans l'équilibre homogène, elle prend la forme :

$$k_{\prime} C_{\prime}^{n_{\prime}} = k_{\prime\prime} C_{\prime\prime}^{n_{\prime\prime}}$$

en supposant que les transformations contraires qui produisent l'équilibre sont $n_{\prime}$- et $n_{\prime\prime}$-moléculaires.

Une relation semblable a été obtenue M.M. Guldberg et Waage, par M. Pfaundler et par M. Horstmann. Je reprendrai cette relation ici pour faire observer qu'en vertu des résultats cités p. 24 son application comporte une restriction. En effet, l'équation :

$$- \frac{d \,.\, C}{d \,.\, t} = k C^{n}$$

n'étant satisfaite que pour les concentrations faibles, appelées »gazeuses", la conclusion qui en découle ici se trouvera seulement vérifiée dans ces mêmes circonstances. C'est alors aussi que l'expérience justifie son application (J. P. XIX. 69, etc.).

Si d'un côté une étude des vitesses de transformation pourrait servir au calcul de l'état final dans *l'équilibre chimique*, ce dernier donnerait, en revanche, des *renseignements sur les vitesses de transformation.*

L'étude expérimentale de l'équilibre conduisant aux concentrations $C_{\prime}$ et $C_{\prime\prime}$ des systèmes opposés, donne par là le rapport des deux constantes de vitesse $k_{\prime}$ et $k_{\prime\prime}$, rapport qui sera indiqué dans la suite par la *constante de l'équilibre K;* ce rapport est en effet relié aux concentrations par l'équation suivante :

$$\frac{C_{\prime\prime}^{n''}}{C_{\prime}^{n_\prime}} = \frac{k_\prime}{k_{\prime\prime}} = K.$$

Il en résulte que si p. e. la valeur de $k_\prime$ avait été déterminée par l'étude de l'une des deux transformations contraires, l'équilibre pourrait apprendre à connaître $k_{\prime\prime}$, constante de vitesse de la transformation réciproque.

Après avoir fait ressortir combien les transformations chimiques étudiées se rattachent à l'équilibre, je passe à *l'application de la thermodynamique* aux questions de ce dernier ordre. J'ai réussi à lui donner la forme simple que voici:

$$\frac{d\,.\,log._n K}{d\,.\,T} = \frac{q}{2\,T^2}$$ [1]

équation qui relie la variation qu'éprouve la constante de l'équilibre (K), à la suite d'un changement de la température (T température absolue), à la chaleur (q) qui est développée, si, sous volume constant, l'unité du second système se transforme dans le premier [2].

---

[1]) Nous nous sommes servis de cette équation pour obtenir la fonction qui relie la constante de vitesse k à la température. La substitution de $\frac{k_\prime}{k_{\prime\prime}}$ à K produit en effet :

$$\frac{d\,.\,log._n k_\prime}{d\,.\,T} - \frac{d\,.\,log._n k_{\prime\prime}}{d\,.\,T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

ce qui rend problable, pour la fonction cherchée, la forme suivante :

$$\frac{d\,.\,log._n k}{d\,.\,T} = \frac{A}{T^2} + B.$$

[2]) Les expressions „premier" et „second" n'indiquent pas qu'un des deux systèmes se distingue en quelque sorte dans l'équilibre; les symboles :

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2 \quad \text{et} \quad 2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

peuvent être choisis arbitrairement; seulement, dans la suite, le système placé à gauche sera indiqué comme premier, la constante de sa vitesse comme $k_\prime$, et sa concentration comme $C_\prime$.

Le cadre dans lequel j'ai renfermé ce travail et qui le rapproche d'une esquisse ne permet pas d'entrer dans les détails de thermodynamique nécessaires à la démonstration de l'équation citée; ainsi je me bornerai aux applications numériques et au contrôle expérimental dont elle est déjà susceptible.

Un intérêt spécial s'attache, dans *l'application de la relation indiquée, à ces cas où* $q = 0$, c'est-à-dire aux équilibres des systèmes dont la transformation mutuelle, sous volume constant, ne produit pas de chaleur. La relation dont il s'agit conduit alors à:

$$\frac{d \,.\, log._n K}{d \,.\, T} = 0$$

ce qui indique que K ne varie pas avec la température; par conséquent un tel équilibre ne se déplacera ni par l'élévation de la température, ni par le refroidissement sous volume constant. Observons ici une réciprocité curieuse: *si le déplacement de l'équilibre n'influe pas sur la température, le changement de la température n'influera pas sur l'équilibre.*

Je citerai comme exemples de ce genre *d'équilibres non-affectés par un changement de la température:*

a. L'équilibre d'éthérification:

$$C_2H_3O \,.\, OH + C_2H_5 \,.\, OH \rightleftarrows H_2O + C_2H_3O \,.\, OC_2H_5.$$

Ces transformations contraires sont accompagnées, d'après les études thermiques, d'un développement de chaleur négligeable [1]), et l'on voit en effet la température rester sans influence sur l'équilibre; à 10^0 la limite est atteinte si 65,2 pCt. sont éthérifiés, à 220^0 cette limite se trouve encore à 66,5 pCt. [2]).

---

1) S. C. XXXI. 352.

2) Berthelot. Mécanique chimique. II. 73.

b. L'équilibre des acides nitrique et chlorhydrique:

$$NO_3H + ClCa_{1/2} \rightleftarrows NO_3Ca_{1/2} + ClH.$$

Ces transformations sont accompagnées d'un développement de chaleur négligeable [1]); M. Ostwald trouve en effet le rapport des systèmes presque égal, à 0^0 et à 100^0, soit: 0,963 et 0,99. Le même fait se produit pour les sels de zinc et de soude [2]).

Or le rapport de ces systèmes étant appelé par M. Thomsen *l'avidité relative des acides chlorhydrique et nitrique*, je poserai comme conclusion générale, que cette avidité relative ne changera pas avec la température, si le déplacement mutuel des acides ne développe pas de la chaleur, c'est-à-dire si les chaleurs produites dans la neutralisation de chacun des deux acides sont égales.

c. L'équilibre des corps isomères à pouvoir rotatoire opposé, comme p. e.:

$$\begin{matrix} H_3C & & H \\ & C & \\ H_5C_2 & \circlearrowleft & CH_2OH \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} H_3C & & H \\ & C & \\ H_5C_2 & \circlearrowright & CH_2OH \end{matrix}.$$

Ces transformations ne développant pas de chaleur on trouve que ces équilibres ne sont pas affectés par la température et que le mélange reste inactif à chaud, s'il est inactif à froid.

d. Il y a encore un cas curieux, savoir: *l'équilibre traduit par le symbole suivant*:

$$H_2O + CO \rightleftarrows H_2 + CO_2.$$

A des températures pas trop élevées ces transformations sont accompagnées de phénomènes calorifiques, mais, par la différence des chaleurs spécifiques des deux systèmes, ce développement de chaleur diminue par l'élévation de la tempé-

---

[1]) Berthelot. Mécanique chimique. I. 384.

[2]) J. P. XXIII. 534; XVI. 419.

rature jusqu'à devenir zéro vers 1700° [1]). Or M. Horstmann [2]) trouve en effet que vers une température, qu'il évalue à 2250°, cet équilibre devient stationnaire; la différence entre les degrés 1700° et 2250° pourrait provenir de la difficulté qu'entraine la détermination de la température dans les expériences de M. Horstmann.

Ce qui précède avait trait à une application spéciale de l'équation fondamentale:

$$\frac{d \,.\, log._n K}{d \,.\, T} = \frac{q}{2\, T^2}.$$

En effet l'on a envisagé seulement jusqu'ici ces cas où l'égalité de q à zéro conduit à la constance de K; en un mot, il a été question de l'équilibre des transformations non accompagnées de phénomènes calorifiques, équilibre qui est insensible au changement de la température.

Or on peut pousser plus loin cette application et envisager les *cas où q diffère de zéro;* alors une variation de K par un changement de la température se fait attendre, et, comme cette variation est reliée par l'équation indiquée à la valeur de q, cette dernière grandeur peut se calculer à l'aide seule des observations de l'équilibre; elle peut être comparée ainsi aux données thermiques obtenues par voie directe dans l'étude des transformations réciproques dont il s'agit.

Avant de toucher ce point je rappellerai qu'il ne s'agit pas ici de contrôler, par l'éxpérience, l'exactitude de l'équation citée plus haut; celle-ci a été déduite d'une manière rigoureuse des principes de thermodynamique [3]). Il s'agit

---

[1]) C. r. XCIII. 1014.

[2]) Ueber Verbrennungserscheinungen bei Gasen. II. Verhandlungen des Naturhist. Med. Vereins zu Heidelberg. Voir aussi S. C. XLI. 393.

[3]) Cette déduction concerne l'état gazeux parfait. Si la dissolution diluée lui est identifiée c'est que, d'après ce qu'on sait, le milieu ne déplace pas l'équilibre. Berthelot. Mécanique chimique. II. 77—79.

par conséquent plutôt d'un contrôle des données expérimentales.

Les deux cas suivants méritent d'être examinés spécialement sous ce rapport:

a. L'équilibre dans le gaz hypoazotique;

b. L'avidité relative des acides nitrique et sulfurique.

a. L'équilibre dans le gaz hypoazotique, représenté par le symbole:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

constituant le premier exemple de l'introduction des valeurs numériques dans les équations citées, je commencerai par les reproduire pour élucider, à l'aide de cet exemple même, la signification des grandeurs qui s'y trouvent:

$$K = \frac{C_{\prime\prime}^{n_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{n_{\prime}}} \quad \text{et} \quad \frac{d \,.\, log._n K}{d \,.\, T} = \frac{q}{2T^2}.$$

$C_{\prime}$ et $C_{\prime\prime}$ étant les concentrations du premier et du second système, représentent les quantités respectives de N_2O_4 et de $2NO_2$ par Mr^3, si l'on prend comme unité 92 K^0. dans les deux cas;

$n_{\prime}$ et $n_{\prime\prime}$ étant les nombres de molécules dont se compose le premier et le second système, représentent, dans l'exemple choisi, respectivement 1 et 2;

q, les calories développées si l'unité (soit 92 K^0.) du second système se transforme dans le premier, sous volume constant.

L'équilibre dans le gaz hypoazotique a été étudié par M.M. Deville et Troost [1]), et nous allons nous servir de leurs observations pour déterminer la valeur de q. Ces observations ont fait connaître la densité par rapport à l'air (D) à la pression atmosphérique et à diverses températures. La partie

---

[1]) C. r. LXIV. 237.

existant sous la forme $2\,NO_2$ (x) s'obtient alors par la relation suivante :

$$x = \frac{3{,}179}{D} - 1 \quad (3{,}179 \text{ densité de } N_2O_4).$$

En intégrant, en vue du calcul de q, l'équation :

$$\frac{d \,.\, log._n K}{d \,.\, T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

on obtient :

$$log._n \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

K_2 et K_1 représentant les constantes de l'équilibre aux températures absolues T_2 et T_1.

Introduisant maintenant la relation :

$$K = \frac{C_{\prime\prime}^2}{C_{\prime}}$$

on obtient :

$$K_2 : K_1 = \frac{x_2^2}{T_2\,(1 - x_2^2)} : \frac{x_1^2}{T_1\,(1 - x_1^2)}$$

x_2 et x_1 représentant les parties existant sous la forme $2\,NO_2$ aux températures T_2 et T_1.

La relation qui se prête au calcul de q, devient dès lors :

$$log._n \frac{x_2^2}{T_2\,(1 - x_2^2)} - log._n \frac{x_1^2}{T_1\,(1 - x_1^2)} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Le résultat de ce calcul est donné par le tableau suivant :

T.	*D.*	*x.*	*q.*
273 + 26,7	2,65	0,1996	12900
» 111,3	1,65	0,9267	

D'autre part la valeur de q peut être déduite approxima-

tivement des recherches thermiques de M. Berthelot et Ogier [1]), qui déterminèrent la chaleur spécifique du gaz hypoazotique sous la pression atmosphérique entre 27^0 et 150^0; 92 K^0. absorbent dans cet intervalle 12620 calories. Or cette chaleur que j'indiquerai par $a + b + c$, a servi à produire les trois changements que voici :

a. L'élévation de la température de t_1 à t_2 sous pression constante. Cette grandeur, soit a, peut être évaluée au moyen de la chaleur spécifique (16,86 pour 92 K^0.) du gaz hypoazotique à des températures élevées où la décomposition ne joue plus de rôle appréciable; par conséquent:

$$a = 16{,}86\ (t_2 - t_1).$$

b. Le travail extérieur, soit b, qui accompagne, sous pression constante, la transformation de N_2O_4 en $2\,NO_2$, et qui, pour 92 K^0., revient en calories à $2\,T$; par conséquent:

$$b = 2\,T\ (x_2 - x_1)$$

où x_2 et x_1 représentent la partie existant sous forme de $2\,NO_2$ aux températures de t_2 et de t_1.

c. La transformation de N_2O_4 en $2\,NO_2$ sous volume constant, soit c, qui, pour 92 K^0., est la valeur indiquée par q; par conséquent:

$$c = q\ (x_2 - x_1).$$

Le tableau suivant contient le résultat du calcul:

t	$a + b + c$	$a = 16{,}86\,(t_2 - t_1)$	$x = \frac{3{,}179}{D} - 1$	$b = 2\,T\,(x_2 - x_1)$	$q = \frac{c}{x_2 - x_1}$
27 150	12620	2074	0,2015 1	577	12500

[1]) S. C. XXXVII. 435.

Il y a une concordance très-satisfaisante entre la valeur de q que produit l'équilibre (12900) et celle qui résulte des observations thermiques (12500).

b. L'avidité relative des acides nitrique et sulfurique, qui peut servir dans un calcul analogue, est une grandeur étroitement liée à l'équilibre traduit par le symbole suivant:

$$NO_3M + H(SO_4)_{1/2} \rightleftarrows NO_3H + M(SO_4)_{1/2}$$

dans lequel M représente un métal quelconque. Cette avidité relative est en effet le rapport dans lequel les deux acides se trouvent sous forme de sels dans l'équilibre indiqué, et obéit donc à la relation que voici:

$$A\,\frac{SO_4H_2}{NO_3H} = \frac{C_{,,}}{C_{,}}$$

si l'on se sert d'une notation facile à comprendre pour indiquer l'avidité.

Il en résulte la relation simple entre la constante de l'équilibre et l'avidité que voici:

$$K = \frac{C_{,,}^2}{C_{,}^2} = \left(A\,\frac{SO_4H_2}{NO_3H}\right)^2$$

de sorte que l'étude de l'avidité conduit à la connaissance de K. Cette étude a été faite par M. Ostwald [1]), et il s'agit de se servir de ces expériences pour calculer la valeur de q pour le cas cité, valeur qui d'après ce qui précède, découle de la relation intégrée:

$$log._n \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

qui, par substitution, revient à:

---

[1]) J. P. XXIII. 534.

$$log._n \left(A\ \frac{SO_4H_2}{NO_3H}\right)_{T_2} - log._n \left(A\ \frac{SO_4H_2}{NO_3H}\right)_{T_1} = \frac{q}{4}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Le résultat du calcul est reproduit par le tableau suivant:

M.	$A\ \frac{SO_4H_2}{NO_3H}$		q.
	$T_1 = 273$.	$T_2 = 273 + 100$.	
$Ca_{1/2}$	0,89	0,579	— 1750
$Zn_{1/2}$	0,882	0,604	— 1540

Or, la valeur de q, c'est-à-dire la chaleur développée dans la transformation:

$$NO_3H + M(SO_4)_{1/2} = NO_3M + H(SO_4)_{1/2}$$

sur des quantités correspondantes à 63 K⁰. d'acide nitrique, sous volume constant, peut être déduite des observations thermiques [1]). Elle se trouve être égale à la différence des chaleurs développées dans la neutralisation des bases dont il s'agit, par les acides nitrique et sulfurique:

MOHAq.	$+ NO_3HAq.$	$+ (SO_4)_{\frac{1}{2}}HAq.$	q.
$M = Ca_{1/2}$	13900	15600	— 1700
$M = Zn_{1/2}$	9800	11700	— 1900

Il y a donc, cette fois encore, concordance assez satisfaisante.

---

[1]) Berthelot. Mécanique chimique. I. 384.

Je tiens à généraliser ce résultat parce qu'il se rapporte à l'avidité qui est, elle, une valeur du plus haut intérêt pour la connaissance de la »force" des acides, et je poserai que l'avidité relative d'un acide par rapport à un autre s'élèvera par le refroidissement si sa chaleur de neutralisation est supérieure.

II. Equilibre chimique hétérogène. Décomposition du sulfhydrate d'ammonium.

Jusqu'ici on n'a considéré l'équilibre que dans les cas où l'état gazeux ou dissous des systèmes opposés produit l'homogénité; il s'agit à présent d'atteindre un point de vue plus général. L'équilibre homogène se montrera être, sous ce rapport, un excellent point de départ, parce que les deux autres formes d'équilibre s'en déduisent par l'introduction d'une condensation, soit partielle, soit totale.

Observons d'abord que dans l'immense variété des équilibres chimiques, il n'y a qu'à distinguer trois formes spéciales:

1°. L'équilibre homogène,
2°. » hétérogène,
3°. » des systèmes condensés,

et que la deuxième forme d'équilibre, en un mot, *l'équilibre hétérogène*, est caractérisée par la présence simultanée de corps gazeux (ou dissous) et de corps liquides ou solides (non-dissous). Les deux exemples suivants serviront à l'éclaircir:

1°. $$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S$$

l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré étant gazeux, le sulfhydrate étant solide;

2°. $$C_2O_4Ca + 2HCl \rightleftarrows C_2O_4H_2 + CaCl_2$$

tous les corps étant dissous, à l'exception de l'oxalate de calcium.

En effet *ce genre d'équilibre peut être regardé comme un cas spécial de l'équilibre homogène*, en tant qu'il peut résulter de celui-ci par une diminution de volume (élimination du dissolvant) jusqu'à ce qu'il se produise une condensation (précipitation) partielle, lorsqu'on dépasse, pour un des corps, la tension maximum (saturation).

Dans les exemples choisis je suppose donc que le composé $NH_5 S (C_2 O_4 Ca)$ se trouve comme tel, en fraction peut-être très-légère, à l'état gazeux (dissous), et qu'il y ait équilibre, d'une part entre lui et les produits de sa décomposition, volatils (dissous) aussi, et d'autre part, entre lui et le corps solide, de sorte que $NH_5 S (C_2 O_4 Ca)$ se trouve dans le mélange gazeux (la dissolution) à sa tension maximum (saturation) pour la température correspondante.

C'est ainsi que, *dans le cas hétérogène, des équilibres physiques commencent à jouer un rôle à côté de l'équilibre chimique;* ceux-ci s'établissant entre la partie condensée (précipitée) et gazeuse (dissoute) d'un même corps. Il y a, par conséquent, à tenir compte de la loi qui régit ces équilibres physiques, loi qui veut que la concentration de la partie gazeuse (dissoute) corresponde à la tension maximum (saturation) et dépende par conséquent de la température seulement, et non du volume que les systèmes occupent.

Or, en tenant compte de cette condition, j'ai pu démontrer, tout en partant des principes de la thermodynamique, que *nos précédentes équations :*

$$K = \frac{C_{\prime\prime}^{n_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{n_{\prime}}} \quad \text{et} \quad \frac{d \,.\, \log._n K}{d \,.\, T} = \frac{q}{2\, T^2}$$

étaient encore applicables, avec cette seule différence que $n_{\prime\prime}$ et $n_{\prime}$ ne se rapportent qu'aux corps qui ne sont pas condensés (précipités) en partie.

On arrive par conséquent, pour le cas hétérogène encore, à la conclusion que *l'équilibre ne sera pas déplacé par un changement de température si $q = 0$*, et, ici encore, il sera

possible de calculer la valeur de q à l'aide des études d'équilibre, et de la comparer à celle qui résulte des recherches thermiques.

L'équilibre entre le sulfhydrate d'ammonium et ses produits de décomposition :

$$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S$$

servira d'exemple.

En effet les observations de M. Isambert [1]) sur cet équilibre permettent de calculer la valeur de q, à l'aide de la forme intégrée de l'équation fondamentale :

$$log._n \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Si l'on considère que, pour le cas cité, l'on a:

$$n_{\prime} = 0 \qquad \text{et} \qquad n_{\prime\prime} = 2$$

on obtient:

$$K = C_{\prime\prime}^2 .$$

Ensuite cette concentration $(C_{\prime\prime})$ se ramène à la tension maximum (p) du mélange d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque (déterminée par l'expérience) à l'aide de la relation:

$$(C_{\prime\prime})_1 : (C_{\prime\prime})_2 = \frac{p_1}{T_1} : \frac{p_2}{T_2}$$

$(C_{\prime\prime})_1$ et $(C_{\prime\prime})_2$ étant les concentrations aux températures absolues T_1 et T_2 auxquelles les pressions se trouvaient être p_1 et p_2.

Dès lors on obtient, par élimination de K, la relation qui se prête au calcul:

---

[2]) C. r. XCII. 919.

$$log._n \frac{p_2}{T_2} - log._n \frac{p_1}{T_1} = \frac{q}{4}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Le tableau suivant en contient le résultat:

T.	*p.*	*q.*
273 + 9,5	175 mM	21550
273 + 25,1	501 »	

Or d'autre part la valeur de *q*, c'est-à-dire la chaleur développée dans la transformation:

$$NH_3 + H_2S = NH_5S$$

si elle s'accomplit, sous volume constant, sur 51 K⁰. peut être déduite des recherches thermiques [1]). La transformation, sous pression constante, produit 22620 ou 22990 calories selon les divers observateurs; afin de connaître *q* il est nécessaire de tenir compte du travail extérieur qui accompagne la transformation sous pression constante, et par conséquent de diminuer la valeur citée par 4 *T* soit 1160, d'où il résulte, pour *q*, 21460 ou 21830 calories.

Il y a donc de nouveau une concordance très-satisfaisante.

III. Equilibre des systèmes condensés. Equilibre dans les corps dimorphes. Point de transition. Equilibre entre la cyamélide et l'acide cyanurique. Loi des systèmes incompatibles. Transformation allotropique du soufre.

Cette troisième forme d'équilibre ayant été à peu près négligée jusqu'ici, je commencerai par la description des phé-

---

[1]) B. B. XIV. 1243. Le calcul exécuté diffère de celui de M. Horstmann en ce que *q* se rapporte à la chaleur développée, sans travail extérieur.

nomènes; ils sont du reste plus simples que dans les cas précédents. Je citerai à cet effet *ce que* M. Lehmann [1]) *a observé sur le nitrate d'ammonium* en reproduisant les termes dont l'auteur s'est servi:

»Le nitrate d'ammonium fondu donne lieu en se solidifiant, à l'apparition de cristaux du système régulier en forme de squelettes. A la lumière polarisée on reconnait que ces cristaux sont absolument isotropes. Seulement, un refroidissement prolongé produit vers 127^0 un changement subit qui les rend biréfringeants. En refroidissant encore d'avantage on voit se former vers 187^0 les cristaux rhombiques en forme d'aiguilles, qu'on peut obtenir d'ailleurs longs d'un centimètre à l'aide d'une solution alcoolique chaude. Du reste ces aiguilles se transforment, souvent déjà dans la solution, et, sans exception, si on les en retire, pour produire la quatrième modification: les cristaux rhombiques connus, qu'on obtient à l'aide des solutions aqueuses à la température ordinaire.

Si l'on chauffe cette quatrième modification on la voit se transformer successivement dans toutes les autres modifications décrites. L'une des deux formes rhombiques se produit vers 36^0, la forme rhomboédrique vers 87^0, enfin la forme régulaire vers 120^0".

Voici donc un équilibre qui ne se déplace pas d'une manière continue par un changement continu de la température, comme cela se passait dans l'équilibre homogène et hétérogène; au contraire on observe ici un déplacement par sauts brusques. Les observations citées constituent trois exemples d'un déplacement semblable, se produisant respectivement vers 36^0, 87^0 et 120^0. Si l'on prend le dernier de ces trois exemples, afin d'élucider le phénomène, et si on lui applique la représentation symbolique dont on a fait usage pour figurer l'équilibre, on obtient la forme abrégée:

---

[1]) Groth. Zeitschrift für Krystallographie. I. 106.

$$NO_3\,NH_4 \text{ rhomboédrique} \rightleftarrows NO_3\,NH_4 \text{ régulière.}$$

Or ce qu'il y a de caractéristique dans le phénomène est qu'on voit le déplacement se produire totalement du côté gauche pendant le refroidissement, du côté droit pendant l'échauffement, vers la température de 120° à 127°. Nous appellerons dans la suite une telle température un *point de transition.*

La plupart des observations, qui ont été faites sur les points de transition, se rapportent à des changements de l'état cristallin dans les corps polymorphes et rentrent donc dans la catégorie de celles qui viennent d'être citées à propos du nitrate d'ammonium; la *généralité de ces phénomènes* est surprenante[1]). Je citerai comme exemples, choisis parmi les faits connus, que la transformation mutuelle de l'iodure mercurique rouge et jaune, celle du soufre monosymétrique et rhombique présente les mêmes particularités.

Or, on rencontre à côté de ces observations sur les corps dimorphes un phénomène du plus haut intérêt, qui, tout en présentant le trait caractéristique de l'équilibre des systèmes condensés, se rapporte à une transformation de nature très-différente. MM. Troost et Hautefeuille[2]) observèrent en effet, dans l'étude de la *transformation de la cyamélide et de l'acide cyanurique* en acide cyanique, que ce dernier corps donnait par la condensation deux produits différents, à mesure que la température était supérieure ou inférieure à 150°; dans le premier de ces cas on voit se produire de l'acide cyanique, dans le second de la cyamélide. Il est clair dès lors que ces observations indiquent l'existence d'un point de transition, situé vers 150°, dans l'équilibre:

---

[1]) Lehmann. l. c. I. 43, 97, 626; IV. 609; VI. 48; VIII. 433. Wiedemann. P. A. XVII. 561. Voir aussi S. C. XLI. 211—222.

[2]) C. r. LXVII. 1345.

Cyamélide $\rightleftarrows$ Acide cyanurique.

En effet M. Weltzien opéra la transformation de la cyamélide en acide cyanurique par une simple élévation de la température tout comme se produit la transformation allotropique du soufre [1]).

Après avoir décrit le phénomène caractéristique que présente l'équilibre des systèmes condensés, qui consiste dans l'apparition d'un *point de transition*, je vais montrer que l'existence de ce point *se déduit des considérations générales* qu'on a fait valoir à propos de l'équilibre. Par cette démonstration il sera d'ailleurs possible d'entrevoir le phénomène dans toute la généralité qui lui revient.

Il y a, dans cette démonstration, à tenir compte de *deux groupes de phénomènes* qui, bien que présentant chacun le trait caractéristique du point de transition, diffèrent néanmoins par le mécanisme de transformation qui le produit dans l'un et dans l'autre cas.

La *forme la plus simple* de ce mécanisme se présente dans les phénomènes qui viennent d'être décrits; elle est caractérisée d'abord par ce que les deux systèmes qui s'équilibrent, dans ces cas, se composent d'un seul corps chacun, l'un des systèmes étant p. e. le soufre rhombique, l'autre le soufre monosymétrique; ensuite les deux corps qui s'équilibrent dans les cas dont il s'agit, deviennent identiques en se volatilisant, et conduisent, chacun avec ses vapeurs, à l'équilibre de la vaporisation, caractérisée par une tension maximum. C'est ainsi que les deux modifications du soufre produisent des vapeurs identiques et que dans le vide chacun des deux se volatilisera jusqu'à ce que la tension maximum des vapeurs se soit établie; c'est ainsi que MM. Troost et Hautefeuille ont vu la cyamélide et l'acide cyanurique produire en se vola-

---

[1]) A. C. CXXXII. 222.

tilisant le même acide cyanique et un état d'équilibre s'établir entre celui-ci et l'un des deux corps cités qui est caractérisé par une tension maximum.

Cela étant, il est facile d'entrevoir dans quelles conditions les deux corps dont il s'agit pourront être au contact l'un de l'autre sans qu'une transformation s'accomplisse. Supposons p. e. les deux modifications du soufre au contact l'une de l'autre dans le vide, à une température donnée; la volatilisation se produira jusqu'à ce que l'équilibre se soit établi entre les vapeurs et les corps condensés, en d'autres termes jusqu'à ce que la tension maximum soit atteinte. Or, si cette tension maximum, de l'un des deux corps, soit du soufre monosymétrique, surpasse celle de l'autre, il se produira une espèce de distillation, savoir: volatilisation du corps à tension supérieure et condensation de l'autre, ce qui en effet n'est autre chose qu'une transformation du soufre monosymétrique dans le soufre rhombique; on entrevoit que cette transformation ne cessera que lorsqu'un des systèmes aura disparu. Ce raisonnement conduit à la conclusion que les deux corps pourront seulement persister l'un auprès de l'autre à cette température pour laquelle les tensions maxima de leurs vapeurs sont égales; or ces tensions, variant avec la température d'une manière différente en général, l'un des deux corps pourra seul persister en-dessous, l'autre en-dessus de cette température. C'est exactement ce que montre le point de transition; par conséquent je conclus, pour les cas simples qui viennent d'être traités, que *le point de transition est la température à laquelle les vapeurs des deux corps ont des tensions maxima égales.*

On n'est pas obligé de s'en tenir à ces cas simples pour prévoir que l'existence des points de transition dans l'équilibre des systèmes condensés est nécessairement générale; on la retrouve encore dans les *cas compliqués* où les deux systèmes émettent des vapeurs différentes qui s'équilibrent mutuellement par leur action chimique.

A cet effet je rappellerai que l'équilibre hétérogène a été

considéré comme un cas spécial de l'équilibre homogène, et qu'il résulte de ce dernier par une diminution de volume jusqu'à ce qu'il se produise une condensation partielle d'un des corps qui jouent un rôle dans l'équilibre. Or l'équilibre des systèmes condensés, dans sa forme générale, se montrera encore être un cas spécial de l'équilibre homogène produit, lui aussi, par une diminution de volume; seulement pour ce cas-ci la condensation est poussée à l'extrême, de sorte que la totalité des corps se trouve à l'état solide ou liquide.

Supposons un instant qu'on soit parvenu, par cette condensation, à faire passer à l'état solide tous les corps qui interviennent dans l'état de l'équilibre, de sorte que les deux systèmes se trouvent en même temps dans la masse condensée. D'après les lois de la vaporisation, chacun des corps se trouvera alors dans la partie vaporisée à la tension maximum qui correspond à la température dont il s'agit; dès lors les concentrations des corps dans cette partie vaporisée se trouveront déterminées. Or, s'il y a équilibre dans ces circonstances, les concentrations dans la partie vaporisée doivent satisfaire aussi à la relation qu'exigent entre elles les lois de l'équilibre chimique. On conçoit que ces deux conditions, imposées l'une par les lois de la vaporisation, l'autre par celles de l'équilibre chimique, ne peuvent être remplies en même temps qu'à une température déterminée, les deux conditions variant avec cette température d'une manière différente. Par conséquent, à un point déterminée de température seulement les deux systèmes peuvent se trouver en même temps à l'état condensé, tandis qu'en-dessous et au-dessus l'un des deux persistera seul; or ceci caractérise les phénomènes que présente le point de transition. Je conclus, pour les cas qui viennent d'être cités, que *le point de transition est la température à laquelle le rapport des concentrations exigé par l'équilibre chimique dans la partie gazeuse, est réalisé si chacun des corps s'y trouve avec sa tension de vapeur maximum.* La démonstration peut être reproduite sous une forme mathématique que je présente ici pour

pouvoir m'en servir plus tard [1]). Représentons les concentrations des systèmes correspondant aux tensions maxima des vapeurs par $C_{\prime\prime}$ et $C_{\prime}$; la valeur $C_{\prime\prime}^{n_{\prime\prime}} : C_{\prime}^{n_{\prime}}$ se trouve alors déterminée à chaque température par les lois de la vaporisation; représentons-la par M:

$$\frac{C_{\prime\prime}^{n_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{n_{\prime}}} = M .$$

Or, à une seconde relation résultant des lois de l'équilibre chimique doit être satisfaite aussi, savoir:

$$\frac{C_{\prime\prime}^{n_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{n_{\prime}}} = K ;$$

la condition qui se trouve remplie au point de transition, s'exprime alors par l'équation:

$$M = K .$$

Avant de passer aux résultats de l'expérience je ferai remarquer que les observations touchant l'équilibre des systèmes condensés n'embrassent que les cas les plus simples, tandis que le résultat mathématique qui vient d'être mentionné permet de prévoir le phénomène curieux des points de transition dans toute sa généralité et cela pour des systèmes quelconques. Ainsi, par exemple, il est indubitable que l'équilibre exprimé par le symbole suivant:

$$\mathrm{Cl\,K} + \mathrm{J\,Na} \rightleftarrows \mathrm{Cl\,Na} + \mathrm{J\,K}$$

si l'on opère sur les corps solides, se trouve caractérisé par l'existence d'un point de transition en-dessous duquel l'un des systèmes persiste seul tandis qu'au-dessus de ce point

---

[1]) La démonstration suivante suppose que chacun des systèmes ne se compose que d'un seul corps; elle s'applique encore aux systèmes plus compliqués si on la modifie légèrement. Je n'ai pas reproduit cette démonstration générale, parce que les équilibres de cet ordre n'ont pas encore été étudiés.

l'autre prend sa place. Je désire donner ce résultat sous le titre de *loi de l'incompatibilité des systèmes condensés* [1]).

L'intérêt capital qui s'attache à la question a engagé M. Reicher [2]) à chercher une *méthode permettant de vérifier exactement l'existence des points de transition et d'en fixer la température avec précision.*

On a choisi le *soufre comme élément d'étude* dans les recherches exécutées, à cette fin, dans mon laboratoire. La transformation dont il a été l'objet est le changement allotropique qu'il subit quand il passe de l'état cristallin rhombique à l'état cristallin monosymétrique. On a donc eu affaire à l'équilibre suivant:

$$\text{Soufre rhombique} \rightleftarrows \text{Soufre monosymétrique.}$$

La méthode qui a permis de donner aux observations un haut degré d'exactitude s'appuye sur le changement de volume qui accompagne la transformation choisie. On a donc eu recours à un thermomètre de grande dimension (Fig. XVII p. 78) dont la boule a été remplie de soufre qui était plongé dans un liquide s'élévant dans le tube capillaire. Cet appareil a été exposé à diverses températures après avoir transformé, à l'aide de moyens spéciaux, la moitié du soufre rhombique dans la modification monosymétrique. Ces températures restaient constantes pendant un temps suffisamment long, et la hauteur du liquide dans le tube capillaire était mesurée à l'aide d'une échelle divisée en millimètres. La transformation du soufre rhombique se traduit dans ces circonstances par une ascension du liquide, tandis que le changement opposé se révèle par une descente du même liquide; c'est ce qu'indiquent les nombres suivants:

---

[1]) Si les systèmes condensés se composent de corps qui se laissent mélanger, comme les systèmes éthérés, la chose devient plus compliquée; c'était à prévoir, parce que dans ces cas la tension maximum d'un corps est influencée par la présence d'un autre. [2]) D. R. 57.

Temps en minutes.	TEMPÉRATURES.			
	94°5	95°1	95°6	96°1
5	357	343 1/2	368 3/4	342 3/4
10	353 1/2	344 1/2	366	347 1/4
15	351	343 3/4	365	349 3/4
20	349	343 1/2	364 3/4	352
25	346 3/4	342 1/4	—	352 3/4
30	345 1/2	340 1/2	—	354 3/4
35	342 3/4	339 3/4	—	354 1/4
40	—	339 1/2	—	356
45	—	339	—	358
50	—	337 1/2	—	359
55	—	335 3/4	—	360 1/2
60	—	334 1/2	—	361 1/2
65	—	333	—	—
90	—	—	370 3/4	—
95	—	—	367 3/4	—
100	—	—	368	—
105	—	—	366 3/4	—
110	—	—	366	—

Il résulte de là qu'à 94°5 et à 95°1 il y a formation de soufre rhombique aux dépens de la modificatian allotropique,

tandis qu'à 96°1 le contraire se produit; la température de 95°6 est caractérisée par un équilibre sensible et présente donc la propriété du point de transition.

DEUXIÈME PARTIE.

LES TROIS FORMES D'ÉQUILIBRE PHYSIQUE.

Équilibre physique hétérogène. Équilibre physique des systèmes condensés. Équilibre physique homogène.

Le phénomène de l'équilibre de deux systèmes, ou, si l'on préfère, de deux états différents de la matière, n'appartient pas uniquement au domaine de la chimie. Bien loin de là, un phénomène de cet ordre avait été reconnu depuis longtemps en physique dans la vaporisation, avant qu'on eut observé quelque chose d'analogue en chimie. Remarquons que l'équilibre qui s'établit dans la vaporisation entre l'eau p. e. et sa vapeur, lorsque la tension maximum de celle-ci est établie, peut aussi s'expliquer par l'accomplissement de deux transformations contraires: l'une d'elles produit, dans le cas cité, les vapeurs aqueuses en partant de l'eau, l'autre s'accomplit en sens invers avec une vitesse égale. La notation employée pour désigner les équilibres chimiques est par conséquent encore applicable et prend, dans l'exemple choisi, la forme suivante:

$$\text{Eau liquide} \rightleftarrows \text{Vapeurs aqueuses.}$$

On retrouve ainsi, dans le domaine de la chimie et dans celui de la physique, des phénomènes de même ordre. Or il s'agit, dans ce chapitre, de montrer que l'on observe de

part et d'autre un haut degré d'analogie dans la comparaison des phénomènes de ces ordres. En effet la division naturelle qui vient d'être appliquée aux équilibres chimiques, se maintient si l'on passe au domaine physique; là encore on peut distinguer les trois formes spécifiques que voici:

1°. Équilibre physique homogène;
2°. Équilibre physique hétérogène;
3°. Équilibre physique des systèmes condensés.

Il s'agit de faire ressortir ce parallélisme.

1°. *Équilibre physique hétérogène.*

Cet équilibre qui a été traité en deuxième ligne lorsqu'il s'est agi des phénomènes chimiques, doit occuper la première place ici parce que l'on a reconnu depuis longtemps l'anologie entre les cas physiques et chimiques.

En effet il est presque superflu de remarquer que l'équilibre chimique, traduit par le symbole:

$$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S$$

est comparable à l'équilibre qui s'établit dans la vaporisation:

$$\text{Eau liquide} \rightleftarrows \text{Vapeur aqueuse.}$$

Il y a d'une part, dans le cas chimique, la tension maximum des produits volatils qui rappelle la vaporisation, particularité qui découle immédiatement des équations traitées dans le chapitre précédent et d'autre part, ces équations s'appliquent encore au cas physique, si on leur donne la forme simple que voici:

$$K = C \text{ et } \frac{d.\,log._n K}{d.\,T} = \frac{q}{2T^2}$$

par conséquent:

$$\frac{d.\,log._n C}{d.\,T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

C étant la concentration de la partie vaporisée si l'on adopte les unités indiquées (pour l'eau 18 K⁰. par Mr.³), q la chaleur que produit la condensation de l'unité (soit 18 K⁰.) abstraction faite du travail extérieur.

C'est ainsi qu'on peut calculer la valeur de q pour l'eau à l'aide des pressions (p_1 et p_2), observées à des températures absolues différentes (T_1 et T_2) comme il a été fait pour le sulfhydrate d'ammonium. En intégrant, à cet effet, l'équation citée on obtient:

$$log._n \frac{C_2}{C_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

et considérant que:

$$C_2 : C_1 = \frac{p_2}{T_2} : \frac{p_1}{T_1}$$

il résulte, pour le calcul de q:

$$log._n \frac{p_2}{T_2} - log._n \frac{p_1}{T_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Voici le résultat obtenu:

T	p	q
273	4,54 mM.	
		10100
273 + 11,54	10,02 »	

Or la chaleur développée dans la condensation de 18 K⁰. d'eau à 5,77⁰ se trouve être égale à 10854. Afin de connaître q il est nécessaire de tenir compte du travail extérieur qui accompagne la condensation, et de diminuer la valeur 10854 de 2 T, soit 558, d'où résulte 10296.

2⁰. *Équilibre physique des systèmes condensés.*

L'équilibre chimique caractérisé par l'existence d'un point

de transition se retrouve encore en physique. En effet le phénomène chimique, traduit par le symbole:

$$\text{Soufre rhombique} \rightleftarrows \text{Soufre monosymétrique},$$

étant caractérisé par l'existence d'une température au-dessus de laquelle l'un des systèmes persiste seulement tandisque en-dessous de celle-ci l'autre seul se maintient, offre une analogie frappante avec le phénomène de fusion et de solidification. A la vérité ce phénomène présente un équilibre qu'on peut traduire, par un exemple spécial, à l'aide du symbole:

$$\text{Glace} \rightleftarrows \text{Eau}$$

et il est caractérisé, comme la transformation allotropique du soufre, par l'existence d'une température (0^0) en-dessous de laquelle l'un des systèmes existe (l'eau), en-dessous de laquelle l'autre (la glace) seul persiste. Le point de transition, dans le phénomène chimique, correspond donc au point de fusion ou de solidification, dans le phénomène physique.

Cette analogie vient d'être complétée par les recherches exécutées dans mon laboratoire par M. Reicher sur la transformation citée du soufre; il résulte de ces recherches que le point de transition des deux modifications cristallines de ce corps est déplacé d'après la loi de thermodynamique qui régit le déplacement des points de fusion (D. R. 91).

Je citerai la formule qui exprime cette loi en y ajoutant, pour faire ressortir le parallélisme, la signification et la valeur des grandeurs, dans le cas physique d'abord, dans le cas chimique ensuite:

a. Équilibre physique.

$$\textit{Glace} \rightleftarrows \textit{Eau}.$$

$$\frac{d\,.\,T}{d\,.\,p} = 10333\;\frac{T(\sigma - \tau)}{424\,r}$$

T température absolue du point de fusion (273);

$\sigma - \tau$ différence des volumes en Mr^3 d'un K^0 d'eau et d'un K^0 de glace à T (— 0,000087);

r calories développées dans la solidification d'un K^0 d'eau à T (79);

$\frac{d.T}{d.p}$ élévation du point de fusion par l'accroissement d'une atmosphère dans la pression (trouvée par le calcul à — 0,0073 et par l'expérience à — 0,0075).

b. Équilibre chimique.

Soufre rhombique $\rightleftarrows$ *Soufre monosymétrique.*

$$\frac{d.T}{d.p} = 10333 \frac{T(\sigma - \tau)}{424\, r}$$

T température absolue du point de transition (d'après M. Reicher 273 + 95,6);

$\sigma - \tau$ différence des volumes en Mr^3 d'un K^0 de soufre monosymétrique et d'un K^0 de soufre rhombique à T(0,000014 d'après M. Reicher);

r calories développées dans la transformation d'un K^0 de soufre rhombique en soufre monosymétrique à T(2,52);

$\frac{d.T}{d.p}$ élévation du point de transition par l'accroissement d'une atmosphère dans la pression (trouvée par le calcul à 0,049 et par l'expérience à 0,05).

3°. *Équilibre physique homogène.*

La forme de l'équilibre chimique dont le cas du gaz hypoazotique:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

a servi d'exemple, offre, dans son analogue physique, un

phénomène peu saillant mais très-général. Ce phénomène se traduit par des déviations de la loi de Boyle et de Gay-Lussac, plus particulièrement par celles qui portent à supposer l'action d'attractions moléculaires, sans que celles-ci tendent à la formation d'un produit spécial; cela étant, on entrerait dans le domaine de la chimie.

Ajoutons que l'analogie entre le phénomène physique et chimique dont il s'agit ici est telle que parfois la détermination de sa véritable nature est extrêmement difficile.

On observe donc un haut degré de parallélisme en comparant les équilibres physiques avec les équilibres chimiques. De part et d'autre cet équilibre prend les trois formes spécifiques qui, dans les cas correspondants, sont régies par des lois identiques ou analogues.

Après avoir mis cette analogie en évidence il y a lieu maintenant d'indiquer, pour compléter la comparaison, une des différences, savoir: *l'étonnante diversité des phénomènes d'équilibre chimique.* L'origine de cette diversité est facile à saisir. En effet, le nombre des corps (ou des différents états d'un corps) qui jouent un rôle dans l'équilibre physique, se borne à deux; dans la vaporisation p. e. on a le corps liquide ou solide d'un côté, ses vapeurs de l'autre; dans la fusion on a le corps liquide vis-à-vis le corps solide. Dans l'équilibre chimique, au contraire, le nombre n'est plus si limité; il peut y avoir, dans ce cas, deux corps seulement se transformant l'un dans l'autre, mais en général la simplicité est moins grande, c'est pour cela que le terme de »système" a du être substitué à celui de »corps".

De cette considération résulte que le parallélisme avec les équilibres physiques sera le plus prononcé dans ces cas d'équilibre chimique qui se produisent à l'aide de deux corps seulement. C'est pour ce motif que j'ai réuni ces cas dans le tableau suivant, en y ajoutant des phénomènes chimiques plus compliqués:

I. Équilibres physiques.

Cas homogène.	Cas hétérogène.	Systèmes condensés.
Déviations des lois de Boyle et de Gay-Lussac.	Vaporisation. Eau $\rightleftarrows$ Vapeur.	Fusion. Glace $\rightleftarrows$ Eau.

II. Équilibres chimiques simples.

Cas homogène.	Cas hétérogène.	Systèmes condensés.
$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$.	$C_3N_3O_3H_3 \rightleftarrows 3\,CNOH$.	Soufre *r.* $\rightleftarrows$ Soufre *m.*

III. Équilibres chimiques complexes.

Cas homogène.	Cas hétérogène.	Systèmes condensés.
$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$.	$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S$.	Systèmes incompatibles.

Cette considération fait ressorter que *les équilibres physiques réalisent des cas spéciaux des formes les plus simples de l'équilibre chimique*, le tout appartenant à une même science, la science de l'équilibre matériel. C'est ainsi que l'équilibre chimique homogène se retrouve sous sa forme la plus simple dans les déviations des lois de Boyle et de Gay-Lussac, c'est ainsi aussi que l'équilibre chimique hétérogène se retrouve sous sa forme la plus simple dans la vaporisation et dans la condensation; c'est ainsi enfin que l'équilibre des systèmes incompatibles se retrouve sous sa forme la plus simple dans le phénomène de la fusion et de la solidification.

Tandis que les problèmes d'équilibre chimique sont intimement liés à cette partie de la physique qui traite des états d'agrégation de la matière, la chimie paraît isolée dans la recherche des lois d'après lesquelles s'établit l'équilibre. Non

que des lois spéciales s'y fassent attendre, mais, chose curieuse, tandis qu'on observe que l'équilibre physique s'établit presque instantanément *on remarque en général dans les actes chimiques une lenteur relativement grande.* C'est ainsi que M. Naumann [1]) trouva que, dans la vaporisation physique de la naphtaline p. e. la tension maximum est atteinte beaucoup plus vite que dans la vaporisation chimique du carbamate d'ammonium, vaporisation, qui, dans ce dernier cas, résulte d'un dédoublement en acide carbonique et en ammoniaque. C'est ainsi que la fusion et la solidification se produisent presque aussitôt si on élève la température au-dessus ou si on l'abaisse en-dessous du point de fusion, tandis que la transformation réciproque des deux modifications allotropiques du soufre p. e. en-dessous et en-dessus du point de transition se produit avec une lenteur extrême, ainsi que cela résulte p. e. des expériences citées pag. 147.

C'est par cette circonstance que l'étude de la manière dont l'équilibre s'établit, en un mot l'étude de la marche de la transformation, paraît, au point de vue expérimental, appartenir au domaine de la chimie; dans l'équilibre physique cette transformation est peu propre à l'étude par la grandeur de sa vitesse.

TROISIÈME PARTIE.

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES ÉQUILIBRES. DÉTERMINATION DU POINT DE TRANSITION DES DEUX MODIFICATIONS CRISTALLINES DU SOUFRE.

Les lois qui président à l'équilibre chimique ont reçu, dans ce qui précède, une forme assez simple, dégagée autant que

---

[1]) B. B. 1871. 646, 780.

possible de toute complication algébrique. Or l'application de ces lois est grandement facilitée encore par la représentation graphique que je vais exposer dans ce chapitre. Cette représentation me paraît donner une simplicité inattendue à l'expression des phénomènes complexes d'équilibre chimique, et son application a permis de cette façon une prévision que l'expérience n'a pas tardé à justifier.

La représentation graphique dont il s'agit traduit la relation qui existe entre l'équilibre et la température; la constante de l'équilibre K, qui dépend uniquement de cette température, a donc été prise comme abscisse et la température absolue comme ordonnée; c'est par conséquent de la relation:

$$\frac{d \,.\, log._n K}{d \,.\, T} = \frac{q}{2\, T^2}$$

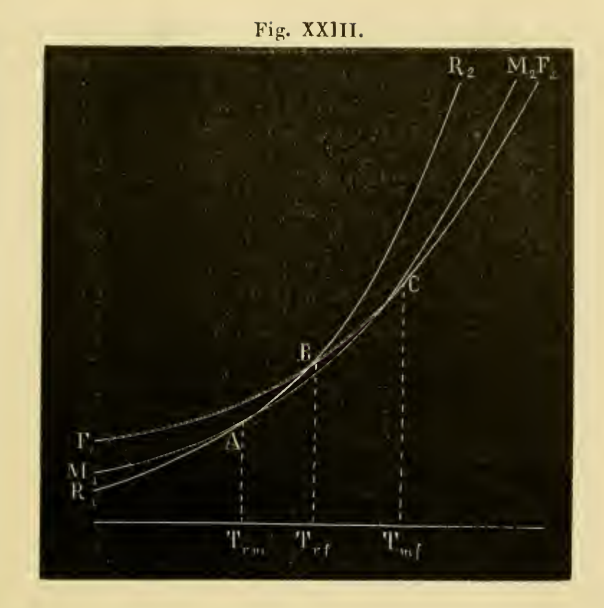
qu'il s'agira.

Cette représentation graphique trouvera son application dans la détermination, à l'aide du calcul, du point de transition des deux modifications cristallines du soufre; tandis que, dans la suite de ce travail, elle sera destinée à rendre encore d'autres services.

Pour déterminer, à l'aide du calcul, le point de transition cité il est nécessaire d'appliquer la représentation graphique à l'équilibre physique qui s'établit dans la vaporisation du soufre rhombique entre ce corps et les vapeurs qu'il émet. Dans un cas sembable la grandeur K revient à la concentration des vapeurs si la tension maximum s'est établie (C_r); par conséquent la ligne $R_1\, R_2$ Fig. XXIII destinée à représenter l'équilibre dont il s'agit est construite en prenant, comme abscisses, ces concentrations, et, comme ordonnées, les températures absolues correspondantes. Cette ligne traduit donc la relation suivante:

$$\frac{d \,.\, log._n C_r}{d.\, T} = \frac{q_r}{2\, T^2}$$

Fig. XXIII.



q_r étant la chaleur développée dans la condensation de la vapeur de soufre en soufre rhombique, abstraction faite du travail extérieur.

Or, le soufre monosymétrique se vaporisant aussi jusqu'à ce qu'une certaine tension maximum des vapeurs soit établie, on peut également traduire cet équilibre physique par une ligne analogue, $M_1 M_2$, qui représente cette fois la relation :

$$\frac{d \,.\, log._n \, C_m}{d. \, T} = \frac{q_m}{2 \, T_2}$$

C_m étant la concentration des vapeurs de soufre qu'émet le soufre monosymétrique à la tension maximum ; q_m la chaleur développée dans la condensation de la vapeur de soufre en soufre monosymétrique, abstraction faite du travail extérieur.

Les deux lignes $R_1 R_2$ et $M_1 M_2$ présentent un point d'intersection A correspondant à la température T_{rm} ; il s'agit d'en connaître la signification. Or ce point indique qu'il y a égalité dans les concentrations, donc dans les tensions maximum pour les deux modifications du soufre à cette tem-

pérature, et qu'en-dessus la tension maximum du soufre r est supérieure à celle du soufre m. Par conséquent, au-dessus de T_{rm}, le soufre r doit se transformer, par une espèce de distillation si l'on veut, en soufre m, la première modification émettant des vapeurs dont la tension est supérieure à la tension maximum des vapeurs fournies par la seconde. Ceci étant admis le contraire arrivera en-dessous de T_{rm} et cette température est donc bien le point de transition des deux modifications du soufre.

Il y a encore une troisième ligne à tracer savoir $F_1 F_2$; elle exprimera l'équilibre physique entre le soufre fondu et les vapeurs qu'il émet; par conséquent cette ligne sera la traduction de la relation:

$$\frac{d \,.\, log._n\, C_f}{d \,.\, T} = \frac{q_f}{2\, T^2}$$

C_f étant la concentration des vapeurs de soufre qu'émet le soufre fondu à la tension maximum; q_f chaleur développée dans la condensation de la vapeur de soufre en soufre fondu, abstraction faite du travail extérieur.

L'introduction de la ligne $F_1 F_2$ conduit à deux nouveaux points d'intersection, B et C. Ces deux points indiquent autant de phénomènes de transition. D'après les raisonnements précédents le point B correspond à la température T_{rf} au-dessus de laquelle le soufre rhombique se transforme en soufre fondu, tandisque en-dessous le contraire a lieu; T_{rf} est donc bien la température absolue du point de fusion du soufre rhombique. Il résulte de considérations analogues que le point d'intersection C correspond à la température absolue du point de fusion du soufre monosymétrique T_{mf}.

La représentation graphique permet maintenant de trouver une relation entre les trois points de transition T_{rm}, T_{rf}, T_{mf} et les chaleurs que développe la transition à laquelle ces points se rapportent, relation qui conduit à calculer T_{rm}, c'est-à-

dire le point de transition des deux modifications cristallines du soufre à l'aide des autres grandeurs citées.

Observons à cet effet que le triangle $A\,B\,C$ peut être considéré comme rectiligne car les angles $B\,C\,A$ et $B\,A\,C$ sont extrêmement petits. Cela résulte de ce que les lignes $A\,T_{rm}$, $B\,T_{rf}$ et $C\,T_{mf}$ sont très-petites ; ces lignes représentent, comme on sait, la concentration des vapeurs de soufre à leur tension maximum vers les températures dont il s'agit (100° environ). Cela admis on obtient la relation :

$$A\,B : B\,C = sin.\ B\,C\,A : sin.\ B\,A\,C$$

dans laquelle on peut substituer :

$$A\,B = T_{rf} - T_{rm} \quad \text{et} \quad B\,C = T_{mf} - T_{rf}.$$

D'autre part on a la relation, approximative il est vrai, mais non loin de la vérité par suite de la petitesse des valeurs $A\,T_{rm}$, $B\,T_{rf}$ et $C\,T_{mf}$:

$$Sin\,B\,C\,A : sin.\,B\,A\,C = \frac{d.\,C_m - d.\,C_f}{d.\,T} : \frac{d.\,C_r - d.\,C_m}{d.\,T} =$$
$$= \frac{d.\,log._n\,C_m - d.\,log._n\,C_f}{d.\,T} : \frac{d.\,log._n\,C_r - d.\,log._n\,C_m}{d.\,T}$$

on peut y substituer :

$$\frac{d.log._n C_m - d.log._n C_f}{d.\,T} = \frac{q_m - q_f}{2\,T^2_{mf}} \text{ et } \frac{d.log._n C_r - d.log._n C_m}{d.\,T} = \frac{q_r - q_m}{2\,T^2_{rm}}$$

Par conséquent la relation qui se prête au calcul devient :

$$T_{rf} - T_{rm} : T_{mf} - T_{rf} = \frac{q^m - q_f}{T^2_{mf}} : \frac{q_r - q_m}{T^2_{rm}}$$

Introduisons, dans cette relation, les valeurs nécessaires pour déterminer le point de transition T_{rm} :

Les valeurs T_{mf} et T_{rf}, c'est-à-dire les températures absolues des points de fusion du soufre monosymétrique et du soufre rhombique, ont été déterminées par M. Brodie [1]), qui les trouve à:

$$T_{mf} = 273 + 120 \qquad T_{rf} = 273 + 114{,}5.$$

Les valeurs $q_m - q_f$ et $q_r - q_m$ indiquent, l'une la chaleur développée dans la transformation du soufre fondu en soufre monosymétrique, c'est par conséquent la chaleur latente de fusion de la modification citée; l'autre valeur $q_r - q_m$ indique la chaleur développée dans la transformation du soufre monosymétrique en soufre rhombique. La rapport de ces valeurs a été trouvé être le suivant [2]):

$$q_m - q_f : q_r - q_m = 0{,}15 : 0{,}04.$$

Ces valeurs, introduites dans l'équation qui sert au calcul de T_{rm}, donnent:

$$387{,}5 - T_{rm} : 5{,}5 = \frac{0{,}15}{393^2} : \frac{0{,}04}{T^2_{rm}}$$

d'où résulte:

$$T_{rm} = 273 + 96{,}3 \text{ (calculé)}$$

c'est-à-dire que le point de transition des deux modifications cristallines du soufre se trouvera à $96^0{,}3$.

Or une détermination exacte de cette température a été effectuée, dans mon laboratoire par M. Reicher, à l'aide de la méthode décrite page 146; de ces recherches il résulte, pour la température dont il s'agit, $95{,}6^0$, par conséquent:

---

[1]) P. R. VII. 24.

[2]) Berthelot. Méc. chim. I. 423, 553. D. R. 76.

$$T_{rm} = 273 + 95{,}6 \text{ (trouvé)}.$$

Cette coïncidence a été, pour moi, l'origine d'une amitié qui, j'espère, se prolongera longtemps.

QUATRIÈME PARTIE.

DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE MATÉRIEL AVEC LA TEMPÉRATURE. PRINCIPE DE L'ÉQUILIBRE MOBILE.

Les développements qui ont été donnés dans ce qui précède permettent d'atteindre un point de vue général; celui-ci formera le sujet du présent chapitre. En effet, les considérations spéciales que j'ai fait valoir pour l'équilibre matériel dans ses formes différentes, conduisent à une conclusion simple et générale qu'on peut s'exprimer, en abrégé, comme il suit :

» *Tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace, par un abaissement de la température, vers celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur*" [2]).

---

[2]) Cette formule, quoique abrégée, résume tout ce qu'elle doit indiquer. Elle comprend d'abord les équilibres tant chimiques que physiques; elle indique ensuite également le résultat d'un abaissement et d'une élévation de la température. Elle exprime enfin que, s'il n'y a pas de système qui se forme avec dégagement de chaleur, un changement de la température ne déplacera pas l'équilibre. Une seule circonstance a été sous-entendue, savoir la constance du volume qu'occupe la matière; or, dans l'application, il n'y a en général pas à en tenir compte.

Cette conclusion, que je désire indiquer comme »*principe de l'équilibre mobile,*" sera démontrée pour chacun des cas que l'équilibre peut présenter. Il y a donc à tenir compte des trois formes d'équilibre physique et des trois formes de l'équilibre chimique.

1°. *Principe de l'équilibre mobile dans l'équilibre hétérogène.*

a. La vaporisation et la condensation (*équilibre physique hétérogène*).

Les deux états différents de la matière dont il s'agit dans cet équilibre, sont, d'une part, l'état liquide ou solide, et d'autre part son état gazeux; or, l'état liquide étant celui qui se produit avec développement de chaleur, en partant de l'état gazeux, le principe énoncé veut, dans ce cas-ci, que la quantité de liquide augmente aux dépens des vapeurs par un abaissement de la température. C'est donc dire que le refroidissement favorisera la condensation; il n'y a par conséquent pas lieu d'insister d'avantage sur ce point.

b. L'équilibre chimique hétérogène.

Si, dans le cas physique, le principe énoncé se traduit par des phénomènes si connus qu'on se garderait de les reproduire n'était l'intérêt qu'ils tirent de leur généralité, il en est autrement pour le cas chimique. On ne peut pas se borner ici aux seuls phénomènes dont l'étude, au point de vue où nous nous plaçons n'est pas encore assez avancée pour permettre d'arriver à une conclusion générale. Par conséquent nous aurons recours, pour la démonstration du principe de l'équilibre mobile dans les phénomènes chimiques, aux lois générales qui les régissent, tandis que les phénomènes observés serviront à élucider le principe dans son application.

Or ces lois, indiquées d'après ce qui précède, par les relations suivantes:

$$K = \frac{C_{\prime\prime}^{n_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{n_{\prime}}} \quad \text{et} \quad \frac{d \cdot log._{n} K}{d \cdot T} = \frac{q}{2 T^2}$$

suffiront à la démonstration si l'on se rappelle que q représente la chaleur développée dans la formation du système que j'indique, pour abréger, par C_{I} et que n_{I} et n_{II} se rapportent seulement à ces corps qui ne se trouvent pas à l'état condensé.

Il y a, dans la démonstration, une distinction à faire suivant que les deux valeurs de n_{I} et de n_{II} diffèrent de zéro, ou que l'une des deux est égale à zéro. Comme exemple je citerai l'équilibre qui s'établit entre l'hydrogène, l'oxyde de fer, la vapeur aqueuse et le fer métallique:

$$H_2 + FeO \rightleftarrows H_2O + Fe;$$

les valeurs de n_{I} et de n_{II} étant ici égales à l'unité, ce cas rentre dans la première catégorie, tandis que la seconde renferme, par exemple, l'équilibre classique traduit par le symbole suivant:

$$CO_3Ca \rightleftarrows CO_2 + CaO,$$

dans lequel $n_{I} = 0$ et $n_{II} = 1$. Je me tiendrai ici à cette dernière catégorie, parce qu'à la première s'applique textuellement la démonstration qui sera donnée pour le cas de l'équilibre chimique homogène. Il s'agit donc exclusivement ici de ces équilibres hétérogènes dans lesquels un des deux systèmes seulement contient des corps non-condensés; si l'on indique la concentration de ce système par C_{II}, le choix étant facultatif, les équations primitives prennent, par la substitution de $n_{I} = 0$, la forme simplifiée que voici:

$$K = C_{II}^{n_{II}} \quad \text{et} \quad \frac{d\,.\,log._n K}{d\,.\,T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

par conséquent:

$$n_{II}\,\frac{d\,.\,log._n C_{II}}{d\,.\,T} = \frac{q}{2\,T^2}.$$

Dès lors, on conçoit que, selon le signe positif ou négatif de q, le système C_{II} augmentera ou diminuera par une élé-

vation de la température; par contre dans les deux cas un abaissement de la température déplacera respectivement l'équilibre vers le système $C_{\prime}$ ou $C_{\prime\prime}$; or ces systèmes sont, dans l'un et dans l'autre cas, ceux qui se forment avec développement de chaleur, ainsi que le veut notre principe.

Parmi les exemples nombreux qui se prêtent aux applications, je choisirai le phénomène d'équilibre, cité déjà antérieurement et traduit par le symbole:

$$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S;$$

je ferai observer que le système NH_5S, formé en partant de l'autre, avec dégagement de chaleur, est aussi celui qui augmente aux dépens de l'autre par un abaissement de la température.

2°. *Principe de l'équilibre mobile dans l'équilibre des systèmes condensés.*

a. La fusion et la solidification (*équilibre physique des systèmes condensés*).

Les deux états différents de la matière dont il s'agit dans cet équilibre sont, d'une part l'état solide et d'autre part l'état liquide; par conséquent le principe de l'équilibre mobile exige, pour ce cas-ci, que le corps solide dont la quantité augmente (d'une manière subite) au profit de l'autre par un abaissement de la température, soit celui qui se forme en développant de la chaleur. Or, ceci revient à dire que la fusion absorbe de la chaleur.

b. Systèmes incompatibles (*équilibre chimique des systèmes condensés*).

Dans le cas physique le principe donné se traduisait par des phénomènes généralement connus; dans le cas chimique l'étude de ces phénomènes a été à peu près négligée jusqu'ici; par conséquent la démonstration du principe doit s'appuyer ici sur les lois qui régissent les équilibres dont il s'agit.

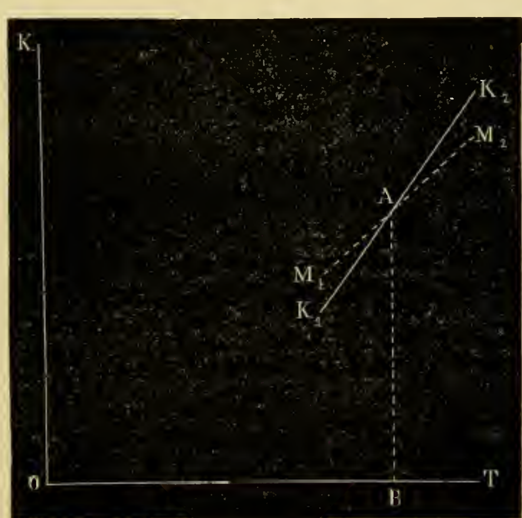
Ces équilibres se déplacent, comme leurs analogues physiques, par saut brusque à une température appelée point de transi-

tion; par conséquent la démonstration du principe énoncé devra conduire à ce résultat que la transformation qui s'accomplit au point cité, en abaissant la température, tourne toujours à l'avantage du système formé avec développement de chaleur.

Bien qu'il soit possible de donner la démonstration voulue pour l'équilibre des systèmes condensés dans toute sa généralité, je m'arrêterai ici à cette catégorie seulement pour laquelle l'observation a fourni des exemples, comme l'équilibre des deux modifications allotropiques du soufre, ou celui de l'acide cyanurique et la cyamélide. Cette catégorie renferme ces cas seulement, où les deux systèmes sont formés chacun d'un seul corps, et, point fondamental, les cas où les deux corps qui jouent un rôle dans l'équilibre donnent des produits identiques par la vaporisation, comme le font les deux modifications du soufre, comme le font encore l'acide cyanurique et la cyamélide qui produisent, tous les deux, l'acide cyanique en se volatilisant.

Cette restriction faite, représentons l'équilibre qui s'établit entre chacun des deux corps, dont il s'agit, avec les vapeurs qu'il émet, par une ligne (Fig. XXV) en mesurant la con-

Fig. XXV.



centration des vapeurs à la tension maximum suivant OK, et la température correspondante suivant OT; soient $K_1 K_2$ et $M_1 M_2$ les lignes servant à cet effet, p. e. pour les deux modifications allotropiques du soufre. Il résulte alors des considérations devéloppées page 157 que le point d'intersection A qui indique l'égalité des tensions de vapeur, correspond au point de transition, et qu'au-dessus de la température OB persistera la modification à laquelle se rapporte $M_1 M_2$; en-dessous, celle à laquelle se rapporte $K_1 K_2$; par conséquent $M_1 M_2$ se rapporte au soufre monosymétrique, $K_1 K_2$ au soufre rhombique. Il s'agit donc de prouver que le corps persistant à la température inférieure (soufre rhombique dans ce cas) se forme avec dégagement de chaleur en partant de celui qui persiste à la température supérieure. Or cette chaleur qu'accompagne la transformation est marquée par le tracé graphique. Les lignes $K_1 K_2$ et $M_1 M_2$ traduisent en effet les deux relations suivantes :

$$\frac{d \,.\, log._n \, C_r}{d \,.\, T} = \frac{q_r}{2\,T^2} \quad \text{et} \quad \frac{d \,.\, log._n \, C_m}{d \,.\, T} = \frac{q_m}{2\,T^2}$$

dans lesquelles C_r et C_m représentent les concentrations des vapeurs émises par le soufre rhombique et par le soufre monosymétrique à leurs tensions maxima, tandis que q_r et q_m expriment les chaleurs développées dans la formation du soufre rhombique et monosymétrique en partant des vapeurs de soufre (abstraction faite du travail extérieur).

Or, la chaleur développée dans la transformation du soufre monosymétrique en soufre rhombique étant $q_r - q_m$, tandis que la figure indique qu'au point de transition on a :

$$\frac{d \,.\, log._n \, C_r}{d \,.\, T} > \frac{d \,.\, log._n \, C_m}{d \,.\, T}$$

on voit que la chaleur dont il s'agit a en réalité un signe positif, ce qu'il fallait démontrer.

Il n'est par difficile d'ajouter à cette conclusion générale

des observations faites à ce sujet: on sait en effet, d'après les déterminations de M. Mitscherlich [1]), que le soufre rhombique se forme avec dégagement de chaleur en partant du soufre monosymétrique; des études de M.M Troost et Hautefeuille [2]) il résulte que la cyamélide qui, par refroidissement, se substitue à l'acide cyanurique, se forme avec dégagement de chaleur en partant de ce dernier corps; ajoutons enfin ce qu'observe M. Lehmann [3]) au moyen du nitrate d'ammonium:

»Afin d'évaluer la chaleur que développe la transformation mutuelle des différentes modifications du nitrate d'ammonium, quelques grammes de ce sel furent introduits dans une éprouvette et fondus à l'aide d'un bain de paraffine. Pendant le refroidissement du nitrate on détermina sa température au bout d'intervalles égaux. On exprima ensuite les valeurs obtenues par un tracé graphique. La courbe qui indique la vitesse du refroidissement, montre que chaque transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur."

Par conséquent on voit, encore ici, que c'est celui des deux systèmes, ou corps, dont la formation en partant de l'autre, dégage de la chaleur qui se substitue à l'autre par le refroidissement.

3°. *Principe de l'équilibre mobile dans l'équilibre homogène.*

L'équilibre physique qui rentre dans cette catégorie peut rester hors de considération parce que le principe dont il s'agit traite de deux états différents de la matière; or il n'y a pas lieu de les distinguer dans les cas où des écarts de la loi de Boyle p. e. montrent l'action d'attractions moléculaires, qui d'ailleurs ne tendent pas à la formation d'un produit défini.

---

1) P. A. LXXXVIII. 328.

2) C. r. LXVII. 1345.

3) Zeitschr. f. Krystall. I. 106.

Nous devons, au contraire, considérer le cas chimique; la démonstration pourra se baser encore ici, sur les lois qui régissent cette forme d'équilibre et qui se traduisent par les équations suivantes:

$$K = \frac{C_{II}^{n_{II}}}{C_{I}^{n_{I}}} \; . \; . \; . \; . \; (I) \quad \text{et} \quad \frac{d \, . \, log._{n} K}{d \, . \, T} = \frac{q}{2 \, T^{2}} \; . \; . \; . \; . \; (II)$$

Rappelons que q représente la chaleur développée dans la formation du système C_{I}; or, il y a à considérer les cas où cette valeur est positive ou négative. Si cette grandeur est positive, c'est-à-dire si le système C_{I} se forme avec développement de chaleur, la constante de l'équilibre K diminuera, d'après la relation (II), par un abaissement de la température; par conséquent, d'après l'équation (I), C_{I} augmentera dans ces circonstances aux dépens de C_{II} ($C_{II} + C_{I}$ reste constant parce que le volume ne change pas). Si, au contraire, la valeur de q est négative, c'est-à-dire si le système C_{I} se forme avec absorption de chaleur, par conséquent C_{II} avec développement de chaleur, les raisonnements de tantôt prouvent que c'est maintenant aussi le système C_{II} qui, par un abaissement de la température, augmentera aux dépens de l'autre. Cet abaissement vient donc toujours au profit du système qui se forme avec dégagement de chaleur, ce qu'il fallait démontrer.

On peut citer comme exemples les phénomènes d'équilibre qui ont déjà été traités auparavant et qui se traduisent par les symboles suivants:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

$$NO_3M + H(SO_4)_{1/2} \rightleftarrows NO_3H + M(SO_4)_{1/2} \, .$$

Comme le principe de l'équilibre mobile indique que le système formé avec développement de chaleur, bénéficie, pour ainsi dire, d'un abaissement de la température, il implique, pour les cas cités, que les systèmes N_2O_4 et $NO_3H + M(SO_4)_{1/2}$ augmenteront, par le refroidissement, aux dépens de ceux qui

leur sont opposés. On a vu que c'est bien ainsi que les choses se passent.

Le principe auquel nous sommes arrivé, savoir que »tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace par un abaissement de la température, du côté de celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur" conduit, par sa généralité, à des *conclusions* d'une portée assez grande.

En effet, l'on peut prévoir, dès à-présent, de quel côté l'équilibre chimique se portera à une basse température et, d'autre part aussi à une température élevée. Puisque, d'après notre principe, l'équilibre se déplacera, par un abaissement de la température, du côté des *systèmes dont la formation développe de la chaleur*, ceux-ci *auront une prépondérance sensible à des températures peu élevées;* par contre, à des températures élevées, ils iront en diminuant de plus en plus pour laisser dominer ceux qui se forment avec absorption de chaleur.

Pour plus de clareté, revenons aux exemples:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2,$$
$$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S \text{ et}$$
$$\text{Cyamélide} \rightleftarrows \text{Acide cyanurique},$$

afin de rappeler que si la température s'abaisse, les systèmes de gauche deviennent de plus en plus prépondérants aux dépens des autres; par conséquent, à une température peu élevée, la quantité de corps qui existe dans l'équilibre sous la forme de ces systèmes sera considérable.

Cette conclusion, qui exige qu'à des températures peu élevées les équilibres soient déplacés en général vers les systèmes dont la formation dégage de la chaleur, offre un intérêt spécial si l'on considère que la *temp rature terrestre*, à laquelle se rapportent la plupart de nos observations, est *relativement basse*, éloignée du zéro absolu de 273° seulement;

dès lors on prévoit que dans les circonstances ordinaires la grande majorité des équilibres chimiques se trouvera renversée sensiblement du côté des systèmes formés avec dégagement de chaleur.

La prévision se vérifie de la manière la plus complète dans toutes les parties de la chimie; seulement, pour bien s'en convaincre, il est nécessaire de fixer son attention sur cette multitude de cas d'équilibres si portés du côté de l'un des deux systèmes que leur véritable caractère ne peut être saisi tout d'abord. Prenons comme exemple l'équilibre traduit par le symbole suivant:

$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2.$$

Il a été découvert, comme on sait, par M. Deville dans le phénomène de la décomposition partielle des vapeurs aqueuses vers 1000^0. Par le refroidissement cet équilibre doit se déplacer, d'après notre principe, corroboré dans ce cas par l'observation directe, du côté du système dont la formation dégage de la chaleur, par conséquent du côté de l'eau. Or, ce déplacement est tel qu'à la température ordinaire l'eau représente sensiblement l'état stable relativement au mélange tonnant qui par conséquent se transforme presque totalement en eau sous l'influence des actions les plus diverses.

Or, si, à la température ordinaire, les équilibres chimiques sont renversés en général du côté des systèmes dont la formation dégage de la chaleur, on peut prévoir que *les transformations chimiques qui se produisent à la température ordinaire seront, dans la plupart des cas, accompagnées d'un dégagement de chaleur;* ces transformations n'étant en effet que les changements qui rapprochent l'état de la matière de celui qui correspond à l'équilibre dans les circonstances dont il s'agit. Ajoutons, pour plus de clareté, que par un raisonnement analogue et en partant du principe de l'équilibre mobile, on prévoit que le contraire arrivera à des températures très-élevées, et que les transformations qui s'accomplissent dans

ces circonstances, seront par conséquent celles qui, en général, absorbent de la chaleur; l'équilibre étant renversé à des températures élevées du côté des systèmes formés avec absorption de chaleur. Cette conclusion est encore vérifiée par l'observation de la manière la plus satisfaisante.

Jusque-là on arrive en se bornant aux conclusions rigoureuses basées sur la thermodynamique, car le principe de l'équilibre mobile n'est pas autre chose; jusque-là aussi les prévisions sont corroborées par l'expérience de tous les jours. Rappelons que le principe énoncé est susceptible d'une expression quantitative qui se prête au calcul, et dont la justification a été donnée dans les applications les plus diverses.

Comparons avec cette conclusion les *vues de* M. Thomsen *et de* M. Berthelot *sur la thermochimie.*

Le Chimiste danois se prononça en 1853 de la manière suivante [1]):

»Toute transformation simple ou complexe de nature purement chimique est accompagnée d'un dégagement de chaleur."

M. Berthelot de son côté s'exprima à ce sujet en 1867 en formulant son *principe du travail maximum* [2]):

»Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production des corps ou du système qui dégage le plus de chaleur."

Il y a grande analogie dans les principes énoncés; de part et d'autre on rencontre comme point capital que »la transformation chimique dégage de la chaleur"; ensuite il y a des deux côtés une certaine réserve, qui limite l'application du principe, dans l'énoncé de M. Thomsen, à »la transformation purement chimique", dans l'énoncé de M. Ber-

---

1) P. A. LXXXVIII. 349; XC. 261; XCI. 83; XCII. 34; B. B. VI. 423.

2) C. r. LXXI. 303. A. P. (4) XVIII. 103. S. C. XIX. 485.

thelot, à »la transformation accomplie sans l'intervention d'une énergie étrangère."

Tandis qu'il y a une analogie très-grande dans les principes que les deux chimistes ont posés dans la première phase de leurs recherches thermiques, on observe une divergence marquée dans le développement ultérieur de leurs idées.

M. Thomsen fait observer en 1883 ce qui suit au sujet des principes de thermochimie qui embrassent celui qui vient d'être cité:

»Pourtant on rencontre ici, comme en toute science, des faits qui ne s'accordent pas avec les lois trouvées. Ces anomalies doivent être prises en sérieuse considération, car ce sont elles surtout qui font éclore peu à peu de nouvelles hypothèses qui s'appliqueront mieux sur les faits que leurs devancières. D'autre part il serait funeste de passer à la légère sur des exceptions semblables ou peut-être même de n'en pas tenir compte ou ..... d'entasser des hypothèses nouvelles sur un principe fondamental pour arriver à interprêter une observation singulière" [1].

Tandis que, d'après ce qui précède, M. Thomsen parait faire quelque réserve, M. Berthelot, au contraire, maintient sa première proposition [2]) et s'engage dans la voie que parait craindre le chimiste danois; en effet toute transformation qui s'accomplit avec absorption de chaleur est attribuée par M. Berthelot à l'intervention d'une énergie étrangère; seulement la nature de cette dernière me parait se déterminer plus ou moins d'après la nécessité de son intervention. Aussi cette défense semble plutôt indisposer les esprits que faire naître en eux une conviction [3]).

---

1) Thermochemische Untersuchungen. III. 523.

2) Essai de mécanique chimique. II. 417.

3) Horstmann. B. B. XIV. 1250. Menschutkin. S. C. XXXVIII. 379. Meyer. A. C. CCXVIII. 1. Ostwald. J. P. XXV. 19. Potilitizin. S C XXXV. 106. Helmholtz. Sitzungsber. der kön. preuss. Akad. 1882. 22. Rathke. Abh. der Naturforsch. Ges. Halle. XV. 197.

Dans cet état des choses le *principe de l'équilibre mobile* pourrait peut-être rendre quelque service à la science.

Ce principe a l'avantage d'abord de ne contenir aucune hypothèse; il n'est en effet qu'une conséquence rigoureuse de la thermodynamique. Ensuite il permet de prévoir que dans les conditions ordinaires de l'expérience, le plus grand nombre des équilibres sera renversé du côté des systèmes qui se forment avec dégagement de chaleur et que, par conséquent, le plus grand nombre des transformations qui s'accomplissent dans ces conditions, sont accompagnées d'un développement de chaleur; ceci me parait être la partie incontestable du principe du travail maximum.

Il y a plus, le principe énoncé permet de prévoir qu'à des températures très-élevées le plus grand nombre des équilibres chimiques sera renversé du côté des systèmes qui se forment avec absorption de chaleur et que, par conséquent, le plus grand nombre des transformations qui s'accomplissent dans ces conditions, sont accompagnées d'une absorption de chaleur. On pourrait parler alors, dans l'ordre des idées de M. Berthelot, d'un principe du travail minimum.

Rappelons encore que le principe de l'équilibre mobile place sur une même ligne les phénomènes d'équilibre chimique et les phénomènes d'équilibre physique; il met donc en évidence la grande analogie que présentent les deux ordres de phénomènes et il embrasse ainsi l'équilibre matériel dans toute son entièreté.

Enfin, et ce point me parait capital, il est possible d'exprimer le principe énoncé sous une forme quantitative, et, par conséquent, de s'en servir dans le calcul; les exemples les plus divers en ont été cités dans ce qui précède.

Or, c'est à l'aide même de cette application du calcul, que nous allons déterminer les *circonstances dans lesquelles le principe du travail maximum est rigoureux.* Il s'agit donc de savoir dans quelles conditions les équilibres quelconques sont totalement renversés du côté des systèmes qui se forment

avec développement de chaleur. On verra que *cette condition se trouve remplie pour le zéro absolu.* Envisageons séparément à cet effet les trois formes que l'équilibre peut présenter:

L'expression quantitative du principe, pour le cas de *l'équilibre homogène*, revient à :

$$K = \frac{C_{\prime\prime}^{\nu_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{n_{\prime}}} \text{ (I)} \quad \text{et} \quad \frac{d \,.\, log._{n} K}{d \,.\, T} = \frac{q}{2\, T^2} \text{ (II)}$$

comme le choix est facultatif je suppose que $C_{\prime}$ soit le système formé avec dégagement de chaleur, et, par conséquent, que q soit positif. Le problème à résoudre revient alors à chercher les conditions dans lesquelles le système $C_{\prime\prime}$ disparaît dans l'équilibre, ce qui aura lieu si K est réduit à zéro. En intégrant, on obtient, en supposant q constant:

$$log._{n} K = -\frac{q}{2\,T} + \text{Constante}$$

ce qui indique que K sera réduit à zéro si la valeur de T est aussi zéro. Si l'on hésite à appliquer la forme intégrée parce que q n'est pas absolument constant, on peut arriver à la même conclusion à l'aide de l'équation II qui, pour $T = 0$, conduit également à $K = 0$, si la valeur de q est positive. Pour élucider ceci par un exemple il s'agit d'observer que dans l'équilibre traduit par le symbole suivant:

$$NO_3H + M(SO_4)_{1/2} \rightleftarrows NO_3M + H(SO_4)_{1/2}$$

le premier système, qui se forme avec dégagement de chaleur, sera la forme que prend la matière dans sa totalité au zéro absolu.

Quant à *l'équilibre hétérogène* je me bornerai à rappeler que les lois qui le régissent sont presqu'identiques à celles que viennent d'être appliquées; par conséquent la démonstration utile dans ce cas est absolument analogue à celle qui a

été présentée à propos le l'équilibre homogène. Comme exemple je citerai l'équilibre du sulfhydrate d'ammonium avec ses produits de décomposition :

$$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S$$

en observant qu'au zéro absolu le premier système, formé avec dégagement de chaleur, existera seul dans l'équilibre, et, par conséquent, dans ces conditions la tension de dissociation sera nulle.

L'intérêt principal revient, dans l'espèce, à la *troisième forme de l'équilibre chimique*, savoir celui des systèmes condensés. En effet en traitant de l'état de la matière au zéro absolu, il est clair que la condensation physique a atteint son terme, et qu'ainsi on aurait pu se passer, pour l'étude de l'équilibre, du cas homogène et du cas hétérogène, où la condensation physique n'intervient pas ou seulement en partie. Or, pour les systèmes condensés encore, il sera possible de prouver qu'au zéro absolu celui des systèmes qui se forme avec dégagement de chaleur, existera seul dans l'équilibre. Supposons à une température donnée que celui des deux systèmes condensés qui se forme avec absorption de chaleur se trouve seul dans l'état d'équilibre, comme c'est le cas pour le soufre monosymétrique vers 100^0 dans l'équilibre qui se traduit par le symbole :

$$\text{Soufre rhombique} \rightleftarrows \text{Soufre monosymétrique.}$$

Il s'agit alors de prouver qu'en abaissant la température on doit passer par un point de transition, de sorte qu'avant d'avoir atteint le zéro absolu le système qui se forme avee dégagement de chaleur se soit substitué à l'autre. Pour rappeler les conditions qui président au phénomène de transition et pour rester dans le cas du soufre comme exemple spécial, j'exprimerai par C_r et q_r la concentration des vapeurs à leur tension maximum et la chaleur développée dans la condensation du soufre rhombique, et par C_m et q_m les grandeurs

correspondantes pour le soufre monosymétrique. On a alors les relations :

$$\frac{d \, . \, log._n C_r}{d \, . \, T} = \frac{q_r}{2\,T^2} \quad \text{et} \quad \frac{d \, . \, log._n C_m}{d \, . \, T} = \frac{q_m}{2\,T^2}$$

qui, réunie dans une seule, produisent :

$$\frac{d \, . \, log._n \dfrac{C_r}{C_m}}{d \, . \, T} = \frac{q_r - q_m}{2\,T^2} = \frac{q_{mr}}{2\,T^2}$$

dans laquelle q_{mr} n'est autre chose que la chaleur développée dans la transformation du soufre monosymétrique en soufre rhombique.

La supposition faite au début que le système formé avec absorption de chaleur (le soufre monosymétrique dans l'exemple spécial) se trouve seul dans l'équilibre, s'exprime par :

$$C_r > C_m \quad \text{et} \quad q_{mr} > 0.$$

Or c'est en vertu de cette dernière condition que $\frac{C_r}{C_m}$ deviendra nul si $T = 0$, d'après l'équation différentielle qui vient d'être citée ; par conséquent, entre la température dont il s'agit (où $\frac{C_r}{C_m} > 1$) et le zéro absolu, la valeur de $\frac{C_r}{C_m}$ deviendra égale à l'unité ; c'est alors que se présente le phénomène de transition dont il s'agissait de démontrer la réalité.

Par conséquent, les équilibres chimiques, quelque soit la catégorie à laquelle ils appartiennent, sont totalement et sans exception renversés, au zéro absolu, du côté des systèmes formés avec dégagement de chaleur ; c'est donc dans ces circonstances qu'on peut rigoureusement parler d'un principe du travail maximum.

L'AFFINITÉ.

I. Principe de comparaison des affinités chimiques.

Il s'agit, dans ce chapitre, de déduire de ce qui précède, sans faire usage d'hypothèses quelconques, la grandeur des affinités, soit en les considérant comme forces et en les exprimant alors en kilogrammes ou en atmosphères, soit en indiquant le travail que ces forces peuvent effectuer, travail que l'on exprimera dans ce cas en kilogrammètres ou en calories. Je ferai observer tout d'abord que cette dernière manière de voir conduira à la conception simple et générale que voici :

» Le travail de l'affinité (A) est égal à la chaleur que produit la transformation (q), divisée par la température absolue du point de transition (P) et multipliée par la différence de celle-ci et de la température (T) dont il s'agit :

$$A = q\,\frac{P - T}{P}\,.$$

Si, comme on le fait généralement, on voit dans l'affinité la force qui produit une transformation chimique, on n'a qu'à considérer les phénomènes qu'offre l'équilibre des systèmes condensés pour arriver à la notion précise qui nous servira de de point de départ pour les développements suivants.

Cet équilibre est caractérisé, ainsi qu'il a été établi, par l'existence d'un point de transition. Rappelons, comme exemple, que dans l'équilibre des modifications allotropiques du soufre, équilibre qui s'exprime par le symbole suivant:

$$\text{Soufre rhombique} \rightleftarrows \text{Soufre monosymétrique},$$

l'expérience prouve qu'au-dessus de la température de 95°6 le système de droite se substitue à l'autre, tandisqu'en-dessous de la température indiquée le contraire a lieu; cette température elle-même, qui est caractérisée par la coëxistence possible des deux systèmes dans l'état d'équilibre, a été appelée le point de transition.

Ajoutons que la loi de l'incompatibilité des systèmes condensés permet de prévoir le phénomène de transition dans tout équilibre analogue, et, par conséquent, pour choisir un exemple, aussi dans celui que représente le symbole suivant:

$$\mathrm{JK} + \mathrm{Cl\,Na} \rightleftarrows \mathrm{Cl\,K} + \mathrm{J\,Na}$$

Cela étant établi il me paraît nécessaire d'admettre qu'*au point de transition l'affinité, c'est-à-dire la force qui produit la transformation, ou, si l'on veut, la différence des affinités qui agissent dans chacun des systèmes, est nulle; tandis qu'en passant par le point de transition cette affinité ou cette différence d'affinités change de signe.* C'est ainsi que, dans le cas d'équilibre dont la représentation symbolique a été donnée plus haut, l'affinité qui engendre JK et Cl Na est, au point de transition, égale à celle qui produit Cl K et J Na, ou, ce qui revient au même, la différence des affinités qui tend à produire la transformation, est nulle à cette température; d'autre part au-dessus est en-dessous du point de transition cette force agit en sens contraire, ce qui n'est que l'expression d'un changement de signe dans la différence des affinités en passant par ce point.

Avant de déduire de ce principe l'objet que ce chapitre

a en vue, je ferai observer que la relation citée comprend ce qui vient d'être exposé; en effet la formule:

$$A = q\,\frac{P - T}{T}$$

indique que, pour la température du point de transition, où l'on a:

$$T = P$$

on obtient:

$$A = 0$$

c'est à-dire que le travail de l'affinité et, par conséquent, la force qui produit ce travail sont nuls au point de transition.

II. Mesure de la grandeur de l'affinité. Affinité qui retient l'eau dans les hydrates salins.

Bien que le principe d'où l'on est parti ainsi que la conclusion qu'on en tirera plus tard, soient d'une généralité complète, je préfère passer par un exemple spécial, dans la démonstration, pour rendre la déduction plus aisée.

A cet effet reprenons la question que Mitscherlich [1]) s'est posé en 1844, savoir la connaissance de *l'affinité qui, dans le sulfate de soude hydraté, retient l'eau dite de cristallisation ;* voici textuellement le passage dont il s'agit:

»Si l'on introduit dans le vide barométrique, à la température de 9^0, des cristaux de sulfate de soude hydraté on voit descendre le niveau mercuriel de $2^1/_2$ lignes [2]), l'eau se volatilisant après séparation de sa combinaison. L'eau elle-

---

[1]) Lehrbuch der Chemie. 4te Auflage. 565.

[2]) 5,45 Millimètres.

même produit au contraire une descente de 4 lignes [1]) dans ces conditions . . . . . . l'affinité de l'eau de cristallisation pour le sulfate de soude est égale, par conséquent, à une pression de $1^1/_2$ lignes [2]), soit environ $^1/_{16}$ livres [3]) par pouce carré [4])."

Bienque, ainsi que nous le verrons plus loin, la force que le sulfate de soude exerce sur l'eau soit de plusieurs milliers de fois [5]) plus grande que celle que mentionne Mitscherlich, nous constaterons pourtant la grandeur de cette force reliée à la diminution de tension, dont s'est servi aussi ce chimiste.

Notre point de départ se trouvera dans *l'attraction qu'exerce sur l'eau une solution saline*, ou, si l'on veut, l'affinité pour l'eau d'une telle solution. En effet cette attraction a été mesurée directement par M. Pfeffer [6]) dans un appareil que nous allons décrire en quelques traits. La solution saline est introduite dans un vase poreux, dont la paroi, par un artifice spécial, a été rendue imperméable pour le sel étudié, tandis que l'eau pouvait encore la traverser. Quand on introduit cet appareil dans de l'eau pure, il se produit le phénomène bien connu de l'osmose, c'est-à-dire que l'eau entre dans le vase à travers la paroi poreuse, en vertu de l'attraction qu'exerce sur l'eau la solution saline. Or ce déplacement d'eau produit une pression dans la vase, parce qu'on a eu soin de le fermer, après l'avoir rempli complètement de la solution saline, à l'exception d'une colonne d'air de petit diamètre seulement, colonne qui se met à fonctionner comme manomètre fermé lors du passage de l'eau dans le vase. C'est ainsi qu'il s'établit un équilibre au bout de

---

[1]) 8,72 Millimètres.
[2]) 3,27 Millimètres.
[3]) $^1/_{32}$ Kilogrammes.
[4]) 2,615 Centimètres carrés.
[5]) Elle se trouvera être 604 atmosphères.
[6]) Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

quelque temps, la pression dans le vase s'opposant de plus en plus à l'entrée de l'eau jusqu'à la rendre finalement impossible. On lit alors sur le manomètre la pression qui existe dans le vase, et on mesure ainsi l'affinité de la solution saline pour l'eau. Les résultats suivants ont été obtenus de cette manière avec une solution contenant 1 pCt. de sucre de cannes [1]):

Température.	Pression en atmosphères.
6,8	0,664
13,7	0,691
14,2	0,671
15,5	0,684
22	0,721
32	0,716
36	0,746

Cette méthode expérimentale conduira à connaître l'affinité du sulfate de soude pour son eau de cristallisation et celle de corps quelconques susceptibles de s'hydrater, après avoir établi la *relation qui existe entre l'affinité pour l'eau et la diminution de la tension maximum qui en résulte*, relation exprimée par l'équation suivante:

$$D = 10{,}5\ T \log. \frac{S_e}{S_z}$$

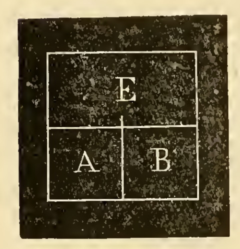
D étant la pression, exprimée en atmosphères;
T » » température absolue dont il s'agit;

[1]) l. c. 85.

S_e et S_z étant les tensions maxima des vapeurs de l'eau et de celles d'une solution saline ou d'un hydrate quelconque.

Pour démontrer cette relation je suppose une cuvette fermée, remplie en partie de vapeurs d'eau (E), et en partie d'eau, partagée en deux compartiments A et B séparés par une paroi poreuse. Si la tension maximum des vapeurs a été atteinte, et si par conséquent, l'équilibre s'est établi entre l'eau et ses vapeurs, on dissout dans A une petite quantité d'un sel quelconque. L'équilibre se trouve alors détruit par l'attraction que le sel exerce sur l'eau et il se rétablira par un mouvement de l'eau de B vers A, mouvement qui se produira par voie directe à travers la paroi poreuse, et par voie indirecte en parcourant E sous forme de vapeur. Le mouvement direct peut exercer la pression qui a été mesurée dans les expériences citées de M. Pfeffer et qui sera indiquée en atmosphères par $d. D$, tandis que la pression qui produit l'entrée des vapeurs de E dans A se mesure aisément: on n'a qu'à diminuer la pression de ces vapeurs et déterminer la diminution nécessaire pour arrêter l'entrée des vapeurs aqueuses dans A. Il est clair que cette situation sera atteinte si la tension se trouve réduite à la tension maximum de la solution saline placée en A; par conséquent la pression qui fait passer les vapeurs aqueuses de E en A est égale à la diminution de la tension maximum qui accompagne l'introduction du sel dans A; je l'indique pour cela, en atmosphères, par $- d. S$. Ainsi l'on voit se produire, par l'attraction qu'exerce sur l'eau la solution saline A, deux forces qui sont respectivement $d. D$ et $- d. S$ à mesure que l'attraction s'exerce sur l'eau liquide dans B ou sur les vapeurs aqueuses dans E; si l'on accepte que l'attraction qu'exerce A sur une molécule d'eau ne diffère pas selon l'état d'aggrégation de l'eau dont cette molécule fait part, on est nécessairement conduit à identifier le rapport des deux attractions

Fig. XXVI.



à celui des quantités d'eau sur lesquelles agit cette force attractive dans un même volume, par conséquent, au rapport des poids d'un litre d'eau liquide, soit 1 K⁰. et d'eau à l'état de vapeur, soit $0{,}000806\ S\ \frac{273}{T} = \frac{S}{4{,}55\ T}$ K⁰. Cette conclusion s'exprime par la relation suivante:

$$-\,d.\,S:\ d.\,D = \frac{S}{4{,}55\ T} : 1$$

ce qui conduit, en intégrant, à:

$$-\,log._n\ S = \frac{D}{4{,}55\ T} + \text{constante}$$

la constante s'élimine, parce que D est nul si S est la tension maximum de l'eau, soit S_e ; on obtient ainsi:

$$D = 4{,}55\ T\,log._n\,\frac{S_e}{S_z} = 10{,}5\ T\,log.\,\frac{S_e}{S_z}$$

S_z étant la tension maximum de l'eau de la solution saline.

Il s'agit, en premier lieu, d'*appliquer cette relation*, au calcul de D, *dans ces cas où les mesures directes de* M. Pfeffer *en ont fait connaître la grandeur.*

Or la valeur de $\frac{S_e}{S_z}$, nécessaire dans ce calcul, peut se déduire, avec une grande exactitude, du point de congélation de la solution saline dont il s'agit; en effet, d'après la thermodynamique [1]), si le point de congélation d'une solution aqueuse de trouve à $-\,t^0$, on a:

$$\frac{S_e}{S_z} = \frac{1}{1-0{,}0096\,t}$$

---

[1]) Guldberg. C. r. LXX. 1349.

par conséquent:

$$D = -10,5\ T\,l.\ (1-0,0096\,t).$$

Or la valeur de t a été trouvée, pour une solution contenant 1 pCt. de sucre de cannes, à 0,054 [1]). C'est ainsi que D a pu être calculé; nous en indiquons le résultat vis-à-vis des données expérimentales dans le tableau suivant:

Température.	D observé.	D calculé.
6,8	0,664	0,668
13,7	691	684
14,2	671	686
15,5	684	689
22	721	704
32	716	728
36	746	737

Le principe évident sur lequel s'appuye la relation obtenue et la concordance entre ses résultats et l'expérience justifie son application. Cette application pourra nous conduire à la connaissance de la force avec laquelle une solution aqueuse attire l'eau, quand la tension maximum de la vapeur aqueuse de cette solution sera connue; seulement l'application ne se borne pas à la solution saline, elle s'étend également aux hydrates liquides ou solides, puisque l'égalité des tensions maxima d'une solution saline et d'un hydrate entraîne l'égalité des

[1]) Raoult. C. r. XCIV. 1517.

forces avec lesquelles ces deux corps attirent l'eau. C'est ainsi que nous allons faire usage de quelques observations de tension maximum de l'eau dans les hydrates salins et dans l'eau elle-même pour déterminer en atmosphères la *force avec laquelle les sels* dont il s'agit *retiennent leur eau de cristallisation*, et répondre ainsi à la question que Mitscherlich s'était posé en 1844:

Sels.	Température.	$D = 10{,}5\ Tl.\ \frac{S_e}{S_z}$
$SO_4Na_2 . 10H_2O$ . .	9⁰	604 Atm. [1]
$SO_4Fe . 7H_2O$ . . .	25⁰	510 » [2]
» » . . .	65⁰	245 » [2]
$SO_4Cu . 5H_2O$ . . .	50⁰	1100 » [3]
» 3 » . . .	»	1730 » [3]

Les valeurs calculées indiquent que si l'on introduit dans l'appareil de M. Pfeffer le sulfate de soude p. e., après lui avoir enlevé une partie de son eau de cristallisation, le sel reprendra son eau perdue à travers la paroi poreuse, et à 9⁰ une pression de 604 atmosphères sera nécessaire et suffisante pour prévenir le passage de l'eau. On conçoit que, par suite de l'état solide du corps en question, l'expérience directe ne pourrait être conduite de la manière ordinaire.

---

[1]) Calculé d'après les observations citées de Mitscherlich.

[2]) D'après les données de Wiedemann. J. P. IX. 355.

[3]) D'après les données de Pareau. De Pomp-barometer, pag. 52.

III. Mesure du travail que l'affinité peut exercer.

Cas d'un seul hydrate salin. Transport de l'eau entre deux hydrates salins différents. Point de transition. Résultat général.

La force dite affinité vient d'être déterminée, dans le cas spécial et simple il est vrai des hydrates salins, mais, le principe une fois posé, l'application pourrait s'en étendre; seulement nous allons atteindre en une fois un point de vue général, en envisageant, non la force dite affinité, mais le travail que cette force peut effectuer.

Le point de départ se trouvera ici encore, dans le cas spécial des *hydrates salins*, et nous allons calculer le travail que peuvent effectuer les affinités déterminées tantôt. Supposons à cet effet une quantité moléculaire de sulfate de cuivre exprimée en kilogrammes (soit 249 k^0. pour $SO_4\,Cu.\,5H_2O$) et enlevons-lui, par la pompe pneumatique, une molécule d'eau, soit 18 k^0.; on sait alors, d'après les expériences citées de M. Pareau que la tension maximum de l'eau du sel se maintient absolument constante, c'est-à-dire que l'eau qu'on enlève est attirée par le sel depuis le commencement jusqu'au fin avec la même force que nous avons évaluée à 1100 atmosphères. Par conséquent, si l'on introduit le résidu $SO_4\,Cu.\,4\,H_2O$ dans l'appareil de M. Pfeffer, les 18 k^0. d'eau entrant à travers de la paroi poreuse, seraient capables d'effectuer, par l'affinité qui agit sur cette eau, le travail A exprimé en kilogrammètres:

$$A = 1100 \times 10333 \times \frac{18}{1000} = 204600$$

Pour exprimer ce travail en calories il faudra diviser la valeur obtenue par 423, ce qui conduit à 484.

Si l'on envisage le problème, maintenant que sa solution a été donnée pour un cas spécial, à un point de vue général, le résultat prend une forme extrêmement simple; en effet, la force D dont il s'agit, étant exprimée par la formule suivante:

$$D = 4{,}55\ T\, log._n \frac{S_e}{S_z}$$

le travail A, que cette force effectue en deplaçant 18 k⁰. d'eau, revient, si on l'exprime en calories, à:

$$A = \frac{D}{423}\ 10333\ \frac{18}{1000} = 2\ T\, log._n \frac{S_e}{S_z}.$$

Considérons maintenant un *acte chimique un peu plus compliqué*, et supposons qu'un sel, $SO_4Fe \,.\, 6H_2O$ par exemple, au lieu de s'emparer de l'eau à l'état libre, doive enlever ce corps à un hydrate salin différent, soit $SO_4Mg \,.\, 7H_2O$.

On entrevoit, dans ce cas, que le transport de l'eau pourra seulement s'accomplir si la tension maximum de l'eau du sel $SO_4Fe \,.\, 7H_2O$ est inférieure à celle du sulfate de magnésie correspondant. Cela se réalise p. e. à $40^0{,}2$, température à laquelle les tensions maxima de l'eau du sulfate de fer et de magnésie sont respectivement 40,1 et 46,3 millimètres [1]); ceci établi la force D qui produit le transport de l'eau peut être déterminée; en effet cette force est égale à la différence de celles avec lesquelles chacun des deux sulfates retient son eau de cristallisation; par conséquent on a:

$$D = 4{,}55\ T \left(log._n \frac{S_e}{S'_z} - log._n \frac{S_e}{S''_z} \right) = 4{,}55\ T\, log._n \frac{S''_z}{S'_z}.$$

S'_z et S''_z se rapportant respectivement aux sels de fer et

---

[1]) J. P. IX. 345, 350.

de magnésie. En substituant les valeurs citées on obtient 205 atmosphères.

La force étant connue, le travail qu'elle peut effectuer dans le transport de 18 K⁰. d'eau, s'obtient en la multipliant par $10333 \frac{18}{1000}$, ce qui produit 38130 kilogrammètres soit, après division par 423, environ 90 calories.

Or, ici encore, en exprimant en calories le travail effectué (A) on obtient, dans le cas général, une formule bien simple, qui découle directement de ce qui précède:

$$A = 2\, T \log._n \frac{S''_z}{S'_z}.$$

Il s'agit maintenant d'*introduire* dans ce qui précède *la notion des points de transition.* Je reproduis à cet effet les observations de M. Wiedemann [1]) sur la tension maximum de l'eau dans les sulfates de fer et de magnésie à diverses températures:

Température.	$SO_4Fe . 7 H_2O$ (S'_z).	$SO_4Mg . 7 H_2O$ (S''_z).
40⁰,2	40,1	46,3
50⁰,4	77	77
60⁰	131,3	122,5

Il résulte de ces observations qu'à 40⁰,2 la tension du sulfate de magnésie et à 60⁰ celle du sulfate ferreux l'emporte sur l'autre, tandis qu'à 50⁰,4 il y a égalité sous ce rapport; par conséquent jusqu'à 50⁰,4 le transport de l'eau se

---

[1]) J. P. IX. 338. Les observations ultérieures (Wiedemann's Annalen XVII. 561) peuvent changer les données, mais sont sans influence sur le principe qui en découle.

fera du côté du sel fereux dans un mélange de $SO_4Fe . 6 H_2O$ et $SO_4Mg . 7 H_2O$ produisant ainsi $SO_4Fe . 7 H_2O$ et $SO_4Mg . 6 H_2O$; au-dessus de cette température au contraire le transport de l'eau aura lieu du côté opposé dans un mélange de $SO_4Fe . 7 H_2O$ et $SO_4Mg . 6 H_2O$ produisant ainsi le mélange primitif; à la température de $50^0,4$ enfin il y aura équilibre dans les deux systèmes. On le voit, il s'agit ici d'un point de transition, qui se trouve à $50^0,4$ dans l'équilibre qu'exprime le symbole suivant:

$$SO_4Fe.7H_2O + SO_4Mg.6H_2O \rightleftarrows SO_4Fe.6H_2O + SO_4Mg.7H_2O$$

en-dessous de $50^0,4$ l'équilibre se trouvera du côté gauche, au-dessus de cette température du côté droit, tandis qu'à $50^0,4$ seulement il y aura équilibre dans la présence simultanée des deux systèmes contraires.

En se servant de ce qui précède on peut calculer, dans le cas cité, la force (D) qui produit à diverses températures la transformation du second système dans le premier; cette force s'exprimant par la formule obtenue:

$$D = 4{,}55 \ T \log._n \frac{S''_z}{S'_z}$$

le travail (A) que cette force peut effectuer, exprimé en kilogrammètres, dans le transport de 18 K^0. d'eau, c'est-à-dire dans la transformation du second système dans le premier (dans l'unité choisie), s'obtient alors en multipliant D par $10333 \frac{18}{1000}$ tandis que, traduit en calories, on arrive à la grandeur connue:

$$A = 2 \ T \log._n \frac{S''_z}{S'_z} \cdot$$

Le tableau suivant résume les résultats:

Température.	D en atm.	A en kil.m.	A en cal.
40°,2	+ 205	+ 38130	+ 90
50°,4	0	0	0
60°	— 105	— 19530	— 46

Par conséquent à la température de 50°,4 (au point de transition en un mot) la différence des affinités dans les deux systèmes (c'est-à-dire l'affinité qui produit la transformation) change de signe en passant par zéro; la même chose se passe pour le travail que cette force peut effectuer.

Il ne reste qu'un pas de plus à faire pour arriver à la conclusion générale annoncée au début, c'est-à-dire *tenir compte de la chaleur que développe la transformation;* supposons-là égale à q calories si la quantité moléculaire du second système exprimée en kilogrammes se transforme dans le premier.

D'après ce qui précède le point de transition du mélange des sulfates est caractérisé par l'égalité des tensions maximum dans l'eau de cristallisation des deux sels. Or cette tension maximum varie avec la température d'après la relation suivante:

$$\frac{d \,.\, log._n C}{d \,.\, T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

C étant la concentration des vapeurs aqueuses à la tension maximum;

q étant la chaleur que développe la combinaison du sel avec 18 K°. d'eau à l'état de vapeur, abstraction faite du travail extérieur.

Pour appliquer cette relation aux deux cas que présentent le sel ferreux et le sel de magnésie, il n'y a qu'à distin-

guer dans les formules correspondantes les grandeurs qui s'y trouvent. Acceptons par conséquent :

a. Pour le sulfate ferreux :

$$\frac{d \,.\, log._n \, C'}{d \,.\, T} = \frac{q'}{2 \, T^2}$$

q étant la chaleur que produit la transformation suivante :

$$SO_4Fe \,.\, 6\,H_2O + H_2O = SO_4Fe \,.\, 7\,H_2O.$$

b. Pour le sulfate de magnésie :

$$\frac{d \,.\, log._n \, C''}{d \,.\, T} = \frac{q''}{2 \, T^2}$$

q'' étant la chaleur que produit la transformation suivante :

$$SO_4Mg \,.\, 6\,H_2O + H_2O = SO_4Mg \,.\, 7\,H_2O.$$

Observons que les chaleurs dégagées q'' et q' se rattachent à celle qu'accompagne la transformation du second système dans le premier dans l'équilibre dont il s'agit :

$$SO_4Fe.7H_2O + SO_4Mg.6H_2O \rightleftarrows SO_4Fe.6H_2O + SO_4Mg.7H_2O$$

la chaleur développée dans cet acte chimique étant indiquée par q, on a en effet :

$$q = q' - q''.$$

Par conséquent on obtient :

$$\frac{d. \; log._n \dfrac{C''}{C'}}{d. \; T} = - \frac{q}{2 \; T^2}$$

équation qu'il est possible d'intégrer parce que q, la chaleur qui accompagne la transformation mutuelle de corps solides,

varie très-peu avec la température. Cette intégration conduit à la relation :

$$log._n \frac{C''}{C'} = \frac{q}{2\ T} + \text{constante.}$$

de laquelle on élimine la constante en faisant attention que pour la température absolue du point de transition (P) il y a égalité entre C'' et C', ce qui conduit à :

$$0 = \frac{q}{2\ P} + \text{constante}$$

par conséquent :

$$log._n \frac{C''}{C'} = \frac{q}{2\ T}\left(\frac{P - T}{P}\right)$$

Observons enfin que le rapport des concentrations est égal au rapport des tensions :

$$\frac{C''}{C'} = \frac{S''_z}{S'_z}$$

et introduisons maintenant le travail de l'affinité, exprimé en calories :

$$A = 2\ T\ log._n \frac{S''_z}{S'_z}$$

on obtient alors l'énoncé posé au début ;

$$A = q\left(\frac{P - T}{P}\right)$$

ce qui peut s'exprimer comme il suit :

» *Le travail, exprimé en calories, que peut effectuer l'affinité dans une transformation chimique, est égal à la chaleur que cette transformation produit, divisée par la température*

absolue du point de transition, et multipliée par la différence de celle-ci et de la température dont il s'agit."

Le résultat énoncé a été obtenu en mesurant d'abord la force qui produit la transformation chimique, et en calculant ensuite le travail que cette force peut effectuer. On a suivi cette voie bien qu'elle soit un peu longue pour faire ressortir l'identité de la notion nouvellement introduite de l'affinité avec celle qui a cours dans la science.

Ce résultat étant acquis, il me paraît préférable maitenant de ne plus considérer la force elle-même, mais d'étudier de suite le travail qu'elle peut effectuer. On verra que *ce travail est absolument identique à celui qui a été indiqué, quelque soit la manière d'utiliser la transformation pour le produire, à moins que cette manière soit réversible*, c'est-à-dire à moins que cette manière permette, non-seulement de faire effectuer un travail pendant la transformation, mais aussi de produire cette transformation en sens contraire à l'aide de ce travail lui-même, effectué d'abord.

Supposons que le sel hydraté, à tension supérieure S''_z c'est-à-dire $SO_4Mg + 7H_2O$ à 40°2, perde sur la quantité moléculaire exprimée en kilogrammes, 18 K^os d'eau sous forme de vapeur à la tension maximum S''_z et qu'il élève de cette manière, dans un cylindre où le sel se trouverait, un piston chargé de poids de façon à exercer la pression S''_z. Supposons ensuite que, la température restant 40°2, la vapeur aqueuse se détende jusqu'à ce que sa tension soit devenue S'_z, tension maximum de l'eau de cristallisation du sel $SO_4Fe + 7H_2O$; le piston exerce sur la vapeur, dans cette deuxième phase, une pression égale à chaque moment à la tension de celle-ci, et qui va en diminuant par conséquent à mesure que la dilatation se produit. Supposons enfin que, dans cet état de choses, le sel $SO_4Mg + 6H_2O$ qui se trouve dans le cylindre soit remplacé par la quantité équivalente du sel $SO_4Fe + 6H_2O$, de sorte que la vapeur aqueuse

se trouve maintenant au contact du sulfate; le cylindre peut descendre alors en exerçant la pression S''_z jusqu'à ce que les 18 Kos de vapeur aqueuse soient combinés sous forme de $SO_4Fe + 7\,H_2O$.

Ce changement opéré en trois phases a conduit à la transformation chimique :

$$SO_4Mg\,.\,7H_2O + SO_4Fe\,.\,6H_2O = SO_4Mg.6H_2O + SO_4Fe.7H_2O$$

seulement on a utilisé cet acte chimique pour effectuer du travail, et, ce qui est fondamental, la manière, dont on s'y est pris, est réversible : on pourrait opérer la transformation contraire en chargeant le piston des mêmes poids dans toutes les phases de son mouvement.

Le calcul se simplifie par ce que le travail effectué dans la première phase est égal à celui qui est absorbé dans la troisième; il n'y a par conséquent qu'à tenir compte du travail produit par la dilatation de 18 Kos de vapeur aqueuse à 40°,2 en diminuant sa tension de S''_z à S'_z. Or ce travail, exprimé en calories, se trouve être égal à :

$$2\,T\,log._n \frac{S''_z}{S'_z}$$

valeur absolument identique à celle qui a été trouvée auparavant.

L'observation précédente qui identifie le travail de l'affinité (en acceptant les notions reçues sur cette derinière force) au travail que la transformation effectue si elle s'accomplit d'une manière réversible, permet d'aborder le problème du *travail de l'affinité dans le cas général.*

Supposons à cet effet un cas quelconque de transformation des systèmes condensés, soit celui qu'exprime le symbole suivant :

$$JK + ClNa \rightleftarrows ClK + JNa,$$

P étant la température absolue du point de transition; et admettons qu'en-dessous de P le premier de ces deux systèmes se substitue à l'autre en développant q calories.

On peut effectuer alors le cycle de transformations réversibles suivant:

Le premier système est supposé réalisé à partir de la température du point de transition P, et la transformation s'effectue à cette température en absorbant q calories; le second système ainsi formé se refroidit jusqu'à la température T pour se transformer alors en sens contraire, en effectuant, d'une manière réversible [1]), le travail de l'affinité A, et en développant, par conséquent, $q - A$ calories; enfin on élève de nouveau la température pour revenir à l'état primitif. Comme le cycle de transformations effectuées peut se produire en sens contraire, qu'en un mot il est réversible on a, d'après la thermodynamique, quelque soit le cas choisi, la relation suivante entre q et $q - A$:

$$\frac{q}{q - A} = \frac{P}{T}$$

ce qui conduit à notre ancienne relation:

$$A = q\left(\frac{P - T}{T}\right).$$

Observons que, dans les différentes manières qui ont conduit au résultat obtenu, il n'y a qu'une supposition qui ne se réalise pas absolument dans tous les cas, savoir: que q ne change pas avec la température, par conséquent que les deux systèmes ont une chaleur spécifique égale; or, la différence est très-petite ou nulle dans la plupart des cas, et, dans les applications qui vont suivre, il en sera même tenu compte si la chose est nécessaire.

---

[1]) L'exécution dépend de la nature du cas choisi; deux manières ont déjà été indiquées (p. 187 et 193); on en fera connaître encore deux autres (p. 199 et 203).

IV. Applications.

Travail de l'affinité au zéro absolu. Représentation graphique de ce travail. Déplacement des points de transition. Calcul du point de transition des modifications du soufre.

Une première conséquence découlant de la relation obtenue:

$$A = q\left(\frac{P - T}{P}\right)$$

s'applique à la grandeur du *travail que l'affinité peut effectuer au zéro absolu.* On obtient dans ce cas:

$$A = q$$

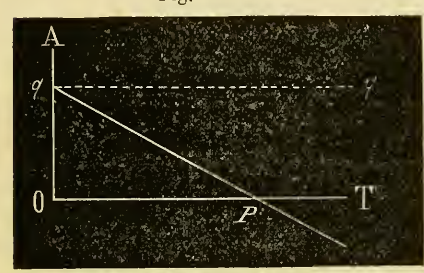
c'est-à-dire que, dans ces conditions, le travail que la transformation peut effectuer est égal à la chaleur qu'elle peut produire. Ainsi, au zéro absolu, la transformation pourrait s'accomplir de deux manières différentes; l'une en produisant q en calories, sans effectuer du travail, l'autre en produisant q en travail, sans développement de chaleur.

Cette conclusion permet d'entrevoir de suite ce qui a été démontré p. 173, que le principe du travail maximum est rigoureux au zéro absolu; dans ces conditions en effet la chaleur dégagée mesure le travail des affinités, et, par conséquent, son signe indique la direction dans laquelle la transformation s'accomplira. Aussitôt que la température s'élèvera l'état des choses changera: la chaleur dégagée ne peut se retrouver qu'en partie dans le travail de l'affinité; ce n'est que l'égalité du signe des deux grandeurs qui se maintient, et celà jusqu'au point de transition seulement, où le travail de l'affinité devient zéro pour prendre ensuite un signe contraire. Ce changement correspond à celui de la direction dans laquelle la transformation va s'accomplir: cette direction est

alors contraire à celle que ferait prévoir la chaleur dégagée. C'est ainsi qu'en se servant des termes de M. Berthelot on passe, au point de transition, du principe du travail maximum au principe du travail minimum.

Les considérations qui précèdent et les applications quantitatives qui vont suivre sont plus faciles à poursuivre si l'on se sert d'une *représentation graphique pour indiquer le travail de l'affinité.* Mesurons à cet effet le travail de l'affinité suivant OA et la température correspondante suivant OT, alors on aura deux points de la ligne à trouver en considérant ce qui arrive au zéro absolu et au point de transition.

Fig. XXVII.



Dans le premier cas on a:

$$A = q$$

ainsi il s'agit de rendre Oq égal à la chaleur dégagée, soit 2860 dans le cas spécial que nous avons considéré:

$$SO_4Fe.6H_2O + SO_4Mg.7H_2O = SO_4Fe.7H_2O + SO_4Mg.6H_2O.$$

Ensuite, au point de transition on a:

$$A = 0$$

ainsi il s'agit de prendre OP égal à la température absolue du point de transition, soit 273 + 50,4 pour le cas choisi.

La droite qP représente alors le travail de l'affinité, et, pour faire ressortir la relation qui le rattache à la chaleur dégagée, nous indiquerons cette dernière par la ligne qq, parallèle à OT parce que cette chaleur ne varie pas ou peu

avec la température. On voit immédiatement maintenant que jusqu'à P il y a égalité de signe entre A et q, mais qu'au-delà de cette température le contraire a lieu.

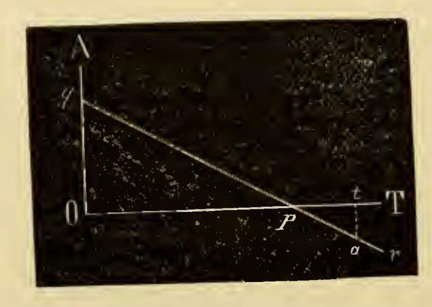
Le *déplacement du point de transition par la pression,* qui a été étudié dans mon laboratoire par M. Reicher [1]), entre d'une manière très-simple dans ces conceptions. Je cite à cet effet le résultat de ces expériences.

Le point de transition dans l'équilibre:

Soufre rhombique $\rightleftarrows$ Soufre monosymétrique

se trouve à 95⁰6, de sorte qu'en-dessus de cette température le soufre rhombique se transformera en soufre monosymétrique en se dilatant; or M. Reicher s'est servi de cette dilatation pour faire effectuer un travail réversible par la tendance à la transformation, en un mot par la différence des affinités; il a trouvé qu'une pression de 12 atmosphères (produite par l'acide carbonique dans l'appareil fermé) équilibre au juste cette tendance à $96^{0}2$, et que dans cette circonstance la transformation en soufre monosymétrique s'accomplira seulement au-dessus de cette température, tandis qu'en-dessous le contraire aura lieu; en d'autres termes, le point de transition s'élève de $0^{0},6$ par une augmentation de la pression de 12 atmosphères.

Fig. XXVIII.



Or la Fig. XXVIII indique de suite quel travail la tendance à la transformation citée peut effectuer à une température donnée; ce travail est donné par le prolongement de la doite qP au-delà du point de transi-

---

[1]) D. R. 91.

tion; mesurons ainsi 0,6 soit Pt à droite de P, et élevons une perpendiculaire en t; le travail, qu'on désire connaître, est donné alors par la ligne at. Il en résulte:

$$\frac{Pt}{OP} = \frac{at}{Oq}$$

ce qui est absolument identique à la formule de M. Clausius:

$$\frac{d \, . \, T}{d \, . \, p} = 10333 \, \frac{T(\sigma - \tau)}{424 \, r}$$

qui est aussi l'expression des résultats de M. Reicher.

En effet $d \, . \, T$ exprime la différence entre le point de transition à la pression ordinaire et à la pression qui surpasse en atmosphères celle-ci de $d \, . \, p$; par conséquent:

$$d \, . \, T = Pt \, .$$

T indique la température absolue du point de transition:

$$T = OP$$

la valeur $\sigma - \tau$ étant l'augmentation du volume exprimée en Mr^3 qu'accompagne la transformation de 1 K^0. de soufre rhombique en soufre monosymétrique, et r étant la chaleur absorbée dans cette transformation, sans production de travail, on a:

$$\frac{10333}{424} (\sigma - \tau) \; d \, . \, p : r = at : Oq \, .$$

Il y a, par conséquent identité parfaite, conclusion qui était à prévoir du reste.

Ce qui précède simplifie la démonstration qui a été donnée, à la page 194, de la relation:

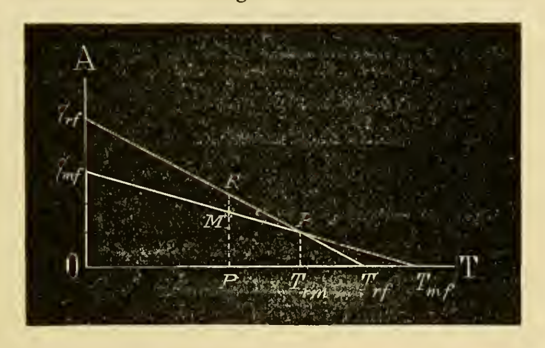
$$A = q \left(\frac{P - T}{P} \right) .$$

Celle-ci était basée sur la considération d'un cycle de transformations réversibles dans l'une desquelles la chaleur était absorbée au point de transition, tandis que dans une autre l'affinité effectuait un travail réversible à une température différente. La difficulté, dans cette démonstration, me paraît résider dans la manière dont l'affinité doit effectuer le travail; deux exemples ont déjà été cités, en voici un troisième qui est d'une application très-générale; il se déduit de ce qui précède. Dans tous les cas où la transformation des systèmes condensés est accompagnée d'un changement de volume, quelque léger qu'il soit, on peut faire usage de la transformation qui produit la dilatation pour élever, par son moyen, un piston chargé de poids jusqu'à équilibrer la tendance à la transformation, et faire effectuer ainsi un travail réversible par la différence des affinités. Cette difficulté dans l'exécution étant vaincue, la démonstration revient à celle qui a été donnée.

Il y a encore une autre application à faire. La représentation graphique dont il vient d'être fait usage et qui s'applique à l'équilibre des systèmes condensés en général, s'applique, par conséquent, encore, au cas le plus simple que peut présenter cet équilibre, savoir au phénomène de la solidification et de la fusion. C'est ainsi que la Fig. XXVII représente, par la droite qP, le travail que peut effectuer la tendance à la fusion et à la solidification, si Oq indique la chaleur latente de solidification et OP la température absolue du point de fusion. Seulement la restriction faite dans le cas chimique par ce que la valeur de q peut varier avec la température tire ici plus à conséquence puisque la différence dans les chaleurs spécifiques des corps solides et des corps liquides est plus considérable. Il en résulte que la droite qP représente l'état véritable des choses dans le voisinage de P seulement; c'est pour cela que dans l'application qui va suivre on ne s'éloignera que peu de ce point-là.

Il s'agit, dans cette nouvelle application, de *calculer la température du point de transition dans la transformation allotropique du soufre.* Représentons à cet effet par Fig. XXIX le travail que peut effetuer la solidification et la fusion des

Fig. XXIX.



deux modifications du soufre; mesurons par conséquent sur OA les chaleurs q_{mf} et q_{rf} que développe la solidification du soufre fondu en se transformant respectivement en soufre monosymétrique et en soufre rhombique; mesurons ensuite sur OT les températures absolues des deux points de fusion dont il s'agit dans les deux cas, soit T_{mf} et T_{rf}; les droites $q_{rf}\ T_{rf}$ et $q_{mf}\ T_{mf}$ représentent alors les travaux en question. Élévant maintenant en un point quelconque de la ligne OT, soit P, une perpendiculaire, les distances PM et PR représentent alors les travaux que la solidification du soufre fondu en soufre monosymétrique ou rhombique peut effectuer respectivement; par conséquent la différence RM est le travail que peut effectuer dans ces circonstances la transformation du soufre monosymétrique en soufre rhombique. On voit, par suite de l'existence du point d'intersection B, que ce travail change de signe à la température correspondante, soit T_{rm}, et qu'il est nul à cette température même; ce caractère distingue le point de transition des deux modifications allotropiques du soufre.

Il en résulte la relation suivante:

$$T_{rf} - T_{rm} : T_{rf} = B\,T_{rm} : q_{rf}$$

et

$$T_{mf} - T_{rm} : T_{mf} = B\,T_{rm} : q_{mf}$$

par conséquent:

$$\frac{T_{rf} - T_{rm}}{T_{mf} - T_{rm}} : \frac{T_{rf}}{T_{mf}} = 1 : \frac{q_{rf}}{q_{mf}}$$

d'où résulte:

$$T_{rm} = \frac{\frac{q_{rf}}{q_{mf}} - 1}{\frac{q_{rf}}{q_{mf}} \times \frac{1}{T_{rf}} - \frac{1}{T_{mf}}}.$$

En y substituant les valeurs connues (p. 160):

$$\frac{q_{rf}}{q_{mf}} = \frac{0{,}19}{0{,}15} \quad T_{rf} = 273 + 114{,}5 \quad T_{mf} = 273 + 120$$

on obtient:

$$T_{rm} = 273 + 95{,}2$$

c'est-à-dire que le point de transition se trouve, d'après le calcul à 95,2°; l'expérience donna à M. Reicher (p. 146) la valeur 95,6°. Je rappelle qu'un calcul différent, dans lequel des simplifications ont été introduites (p. 160), donna 96,3°.

V. Travail électrique des transformations chimiques.

D'après ce qui précède, le travail que l'affinité peut produire dans une transformation chimique est donné par l'équation suivante:

$$A = q\,\frac{P - T}{P}.$$

La grandeur du travail produit est indépendante de la

manière dont la transformation chimique l'accomplit, pourvu que le changement qui se produit, soit réversible.

Ainsi, on l'a vu, la quantité de travail exigée par l'équation citée a été produite de trois manières différentes. Une première fois le travail a été effectué, dans l'appareil osmotique de M. Pfeffer, par de l'eau liquide pendant son passage du sulfate ferreux à 7 molécules d'eau au sulfate de magnésie à 6 molécules d'eau de cristallisation. Une deuxième fois le travail a été produit, dans le cylindre à piston, par la vapeur d'eau, accomplissant le même changement que tantôt. Une troisième fois enfin le travail a été effectué par l'augmentation de volume qu'accompagne la transformation allotropique du soufre.

Il convient de mentionner encore une quatrième forme sous laquelle ce travail peut se produire, toujours en même quantité, savoir l'électricité.

Afin d'identifier le travail électrique qu'une transformation chimique peut produire, avec le travail que cette transformation produisait dans les circonstances décrites, il n'y a qu'à observer que *le cas de la transformation chimique qui engendre un travail électrique rentre aussi dans la catégorie des changements réversibles* [1]). Or on sait en effet, d'une part, que la transformation chimique peut produire un courant galvanique; d'autre part cette transformation peut être accomplie en sens invers à l'aide même d'un courant; enfin, dans ces deux cas, il y a égalité entre les forces électromotrices soit qu'elles se trouvent produites ou qu'elles se trouvent consommées.

Cette considération conduit immédiatement à voir dans la formule citée plus haut, c'est-à-dire dans la valeur d'A, l'expression du travail électrique que la transformation chimique peut produire.

---

[1]) Helmholtz. Sitzungsber. der kön. preuss. Akademie. 1882. 823.

Effectuons, pour plus de clareté, le cycle de transformations suivant:

Au point de transition (P) la transformation se produit sur l'unité du système; elle absorbe une quantité de chaleur exprimée par q calories; on produit alors un abaissement de la température de P jusqu'à T. A cette température inférieure la transformation s'accomplira en sens invers, cette fois, dans une pile électrique, de manière à produire un courant galvanique, c'est-à-dire un travail électrique qui s'exprime en calories par A; par conséquent une quantité de calories $q - A$ se dégagera en même temps sous forme de chaleur. On revient ensuite à l'état primitif par une élévation de la température de T jusqu'à P.

Ce cycle de transformations est réversible: on peut commencer par refroidir le système primitif, de la température P qu'il avait jusqu'à T; ensuite on produira la transformation à l'aide d'un courant galvanique, représentant un travail électrique A (il y aura en même temps absorption de $q - A$ calories). Enfin, après avoir élevé la température de T jusqu'à P, la transformation s'accomplira en sens invers en développant q calories.

Or, puisque les transformations décrites sont réversibles, on a, d'après la thermodynamique, la relation suivante:

$$\frac{q}{A - q} = \frac{P}{T}$$

d'où résulte:

$$A = q\,\frac{P - T}{P}$$

ce qui n'est autre chose que l'expression posée au début.

Le résultat obtenu se simplifie si l'on adopte les unités spéciales indiquées page 23: l'unité du système, et c'est à cette grandeur que se rapporte A, est la quantité moléculaire exprimée en kilogrammes. C'est ainsi que le travail électrique,

produit par la transformation de l'unité, est proportionnel à la force électromotrice du courant galvanique que la transformation fait naître. Par conséquent A n'exprime rien autre chose que la force électromotrice de ce courant en calories. De cette manière le résultat obtenu prend la forme que voici:

»*La force électromotrice* (A) *qu'une transformation peut produire, est égale à la chaleur de transformation* (q) *divisée par la température absolue du point de transition* (P) *et multipliée par la différence de celle-ci et de la température* (T) *dont il s'agit.*"

La force électromotrice étant ainsi identifiée au travail de l'affinité, il est clair que la représentation graphique de cette dernière grandeur, donnée par la Fig. XXVII pg. 197 s'applique aussi à la première.

L'évidence du résultat obtenu m'a frappé autant que les conséquences qu'il renferme. En effet les travaux sur l'électricité, qui m'étaient connus lorsque je suis arrivé à la conclusion signalée, assimilent la force électromotrice à la chaleur dégagée, c'est-à-dire qu'ils admettent la formule:

$$A = q$$

au lieu de l'expression trouvée:

$$A = q \frac{P - T}{P}.$$

Il y a plus, l'égalité entre les deux grandeurs citées (A et q) se trouve accentuée dans le dernier travail de M. Thomsen [1]; tandis que tout récemment M. Berthelot [2]) fait encore un pas de plus dans cette direction en déterminant les forces électromotrices à l'aide de la chaleur que dégage la transformation chimique qui la produit.

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen. III. 479.

[2]) S. C. XXXVIII. 100.

Or, l'objection grave que me paraissait présenter de ce côté le résultat obtenu, disparut en parcourant les mémoires publiés sur la physique; j'ai trouvé en effet que M. Braun [1]) était parvenu à établir la *non-identité de la force électromotrice et de la chaleur dégagée*, tant par la théorie que par une suite d'expériences; à titre d'exemple je citerai ce qui suit [2]):

Transformation. chimique.	Chaleur dégagée. q.	Force électromotrice. A.
$2\,Ag + Cl_2$	117500	97000
$2\,Cu + Cl_2$	131600	99200
$2\,Ag + Br_2$	90800	85000

Quant à la *vérification expérimentale de la relation trouvée :*

$$A = q\,\frac{P - T}{P}$$

je ferai observer qu'elle indique la variation qu'éprouve la force électromotrice par un changement de la température:

$$\frac{d\,.\,A}{d\,.\,T} = -\,\frac{q}{P}$$

relation que l'on découvre aussi en jetant un regard sur la Fig. XXVII de la page 197.

Or, en éliminant dans cette équation la grandeur P, d'après la relation primitive, on obtient l'expression suivante:

$$\frac{d\,.\,A}{d\,.\,T} = \frac{q - A}{T}$$

[1]) Wiedemann's Annalen. V. 182; XVI. 561; XVII. 593.
[2]) Wiedemann's Annalen. XVII. 633.

expression à laquelle M. Helmholtz [1]) est parvenu et qui a été confirmée par les expériences de M. Czapski [2]).

La force électromotrice étant ainsi reliée aux phénomènes d'équilibre chimique nous allons nous servir de sa détermination pour prévoir les phénomènes cités.

Il s'agira d'abord de la *prévision dans l'équilibre des systèmes condensés*, pour lequel je choisis comme exemple le cas exprimé par le symbole suivant:

$$2\,Ag + Cu_2Cl_2 \rightleftarrows 2\,AgCl + 2\,Cu\,.$$

D'après les développements donnés pg. 196, le signe de la chaleur dégagée détermine la direction de la transformation au zéro absolu: celui des deux systèmes qui se forme avec dégagement de chaleur représentant dans ces conditions l'état d'équilibre. Par conséquent, d'après le tableau de la pg. 206, la formation du premier système étant accompagnée d'un dégagement de chaleur, soit 131600—117500 = 14100 calories, ce système se formera au zéro absolu aux dépens du second.

A la température ordinaire l'état des choses est différent, la chaleur dégagée ne représente plus alors le travail que la transformation peut effectuer, et, par conséquent, elle ne peut plus servir à prévoir la direction dans laquelle la transformation se produira. Le travail en question se mesure maintenant par la force électromotrice que la transformation produit, et celle-ci, d'après le tableau de la pg. 206, revient à 99200—97000 = 2200 calories, si le premier système se forme en partant du second. C'est ainsi qu'à la température ordinaire le premier système représente encore l'état d'équilibre, et la transformation se produira dans le même sens qu'au zéro absolu.

---

[1]) Sitzungsber. der Kön. preuss. Akademie. 1882. 22, 825.

[2]) Wiedemann's Annalen. XXI. 209.

Cette prépondérance du premier système se maintiendra jusqu'au point de transition, température à laquelle les deux systèmes peuvent se trouver en présence l'un auprès de l'autre dans l'état d'équilibre, ce n'est qu'au-dessus de cette température que le second système se substituera au premier. Par conséquent, il s'agit de déterminer ce point de transition, afin de connaître l'état des choses à toute température. On peut se servir, pour cela, de la relation déjà établie:

$$A = q \frac{P - T}{P}.$$

En effet, dans cette équation, il n'y a que P, la température absolue du point de transition, qui soit inconnue; d'après ce qui précède A est la force électromotrice, soit 2200, à la température absolue T, soit 273 environ (la force électromotrice a été déterminée à la température ordinaire); enfin la valeur de q a été trouvée égale à 14100. Ces données conduisent, pour la valeur de P, à 324, c'est-à-dire que le point de transition dans l'équilibre dont il s'agit, se trouve à 51^0 centigrade. A la vérité un léger changement dans les données expérimentales aurait une influence assez grande sur ce résultat; quoiqu'il en soit cet exemple indique comment le calcul doit se faire.

Ce qui précède était relatif à la prévision des phénomènes d'équilibre dans le cas des systèmes condensés; je passe maintenant à l'*équilibre hétérogène*, et je choisirai comme exemple le cas éxprimé par le symbole suivant:

$$2\,AgBr \rightleftarrows 2\,Ag + Br_2\,.$$

Observons d'abord que, d'après les lois qui régissent cet ordre d'équilibre, il y aura à toute température une tension maximum du brome, elle ne sera nulle qu'au zéro absolu. Par conséquent, dans le vide, à la température ordinaire même, le bromure d'argent perdra une partie de son brome

jusqu'à ce que cet élément ait atteint une tension maximum, bien faible à la vérité mais qui n'en sera pas moins réelle. D'après ce qui précède, on peut déterminer cette tension:

On connaît, d'une part, le travail que peut produire la formation du bromure d'argent en partant du métal et du brome liquide; il a été déterminé en mesurant la force électromotrice du courant produit par cet acte chimique; le résultat obtenu se trouve être 85000, d'après le tableau de la pg. 206.

D'autre part, si la tension du brome est S_{Br} pour le brome liquide, et $S_{Br\,Ag}$ pour le bromure d'argent, le travail que produit la formation du bromure, est donné d'après ce qui a été dit pg. 194, par la relation suivante:

$$A = 2\,T\,log._n \frac{S_{Br}}{S_{Br\,Ag}}.$$

On obtient ainsi, pour la température du point d'ébullition du brome, soit 58°6, les valeurs suivantes:

$$T = 273 + 58{,}6 \qquad \text{et} \qquad S_{Br} = 760 \text{ Millimètres}$$

ce qui conduit à:

$$S_{Br\,Ag} = 1{,}7 \times 10^{-53} \text{ Millimètres}$$

c'est-à-dire que dans le vide le bromure d'argent se décomposera jusqu'à ce que la vapeur du brome ait atteint une tension maximum, qui, à la température de 58°6, se trouvera à $1{,}7 \times 10^{-53}$ Millimètres. Un calcul analogue donne pour la tension maximum du chlore dans le chlorure d'argent, à la température ordinaire:

$$S_{Cl\,Ag} = 5{,}4 \times 10^{-75} \text{ Millimètres.}$$

FIN.

APERÇU DES NOTATIONS, DES GRANDEURS, DES DÉFINITIONS, DES UNITÉS ET DES RELATIONS.

Nous donnons la liste alphabétique des notations dont on a fait usage dans ce travail, après avoir rappelé que l'équilibre chimique a été exprimé, dans un exemple spécial, par le symbole suivant:

$$HCl + NO_3Na \rightleftarrows NO_3H + ClNa;$$

les deux états de la matière qui jouent un rôle dans ces transformations contraires ont été indiqués par premier (gauche) et second système.

L'unité du système a été la quantité moléculaire exprimée par ce symbole, traduite en kilogrammes, soit $121\frac{1}{2}$ K°. pour les systèmes indiqués.

A = Affinité.

Travail que l'unité du second système peut produire en se transformant dans le premier. Ce travail est exprimé en calories et se trouve être égal à la force électromotrice que la transformation dans le sens indiqué peut produire.

Si p. e., d'après la page 190, dans l'équilibre:

$$SO_4Fe.7H_2O + SO_4Mg.6H_2O \rightleftarrows SO_4Fe.6H_2O + SO_4Mg.7H_2O$$

la valeur de A est égale à $+$ 90 (à 40,°2), cela indique que la transformation d'un mélange de 260 K°. de $SO_4Fe.6H_2O$ et 246 K°. de $SO_4Mg.7H_2O$ dans un mélange de 278 K°. de $SO_4Fe.7H_2O$ et 228 K°. de $SO_4Mg.6H_2O$ peut produire un travail équivalent à 90 calories, ou bien, un courant galvanique de cette force électromotrice.

C = Concentration.

Quantité d'un système qui se trouve par Mtr.^{3}, exprimée dans l'unité du système indiquée plus haut. Il y a, par conséquent, unité de concentration si l'unité du système se trouve dans le Mtr.^{3}, soit, pour le système $C_2H_2ClO_2Na + NaOH$, $116\frac{1}{2}$ K°. de chloracétate et 40 K°. de soude caustique.

Par la notation $C_{\prime}$ et $C_{\prime\prime}$ l'on a distingué la concentration du premier et celle du second système.

---

k = Constante de vitesse.

Quantité transformée par minute, quand la concentration se trouve être égale à l'unité.

Si p. e., d'après la page 25, dans la transformation en solution aqueuse :

$$C_2H_2ClO_2Na + NaOH = NaCl + C_2H_3O_3Na$$

la valeur de k est égale à 0,13 (à 100°), cela indique que dans une solution aqueuse, contenant par Mtr.^{3} $116\frac{1}{2}$ K°. de chloracétate et 40 K°. de soude caustique, la transformation porte (à 100°) par minute sur 0,13 de la quantité totale, si toutefois la concentration primitive se maintient par addition de ce qui a disparu par la transformation.

Par la notation $k_{\prime}$ et $k_{\prime\prime}$ l'on a distingué les constantes de

vitesse dans la transformation du premier système dans le second et respectivement du second dans le premier.

K = Constante de l'équilibre.

Rapport des constantes de vitesse (k_{I} et k_{II}) dans les transformations contraires qui jouent un rôle dans l'équilibre.

---

n = Nombre de molécules.

Nombre de molécules dont l'action mutuelle est nécessaire à l'accomplissement d'une transformation.

Par la notation n_{I} et n_{II} l'on a distingué les nombres, nécessaires sous ce rapport dans les deux transformations contraires: du premier système dans le second, et du second dans le premier. Par conséquent dans l'équilibre:

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

n a $n_{I} = 2$ et $n_{II} = 1$.

P = Point de transition.

Température absolue à laquelle, dans les systèmes condensés, il y a équilibre dans la présence simultanée des systèmes contraires, la pression extérieure étant zéro.

Si p. e. d'après la page 147 dans l'équilibre:

Soufre rhombique $\rightleftarrows$ Soufre monosymétrique

la valeur de P a été trouvée égale à 368,6, cela indique qu'à la température absolue de 368^{0},6 C. seulement il y a équilibre dans la présence simultanée des deux modifications

cristallines du soufre, et qu'au-dessus et en-dessous de cette température l'une ou l'autre des deux modifications persistera seule dans l'état final.

---

q = Chaleur dégagée.

Il convient de rappeler que q indique en calories la chaleur dégagée dans la transformation de l'unité du second système dans le premier, abstraction faite du travail extérieur.

S'il s'agit p. e. de la valeur de q dans l'équilibre:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

on a en vue les calories qui sont produites, si, sous volume constant, 92 K⁰. de NO_2 se transforment dans 92 K⁰. de N_2O_4.

---

t = Temps, exprimé en minutes.

T = Température absolue en degrés centigrades.

Relations.

Marche de la transformation chimique.

Transformation.	Vitesse $= -\frac{\delta . C}{\delta . t}$.	Marche sous volume constant.
Unimoléculaire. . . .	$k\,C$	$\log._n \frac{1}{C} = kt +$ const.
Bi »	$k\,C^2$	$\frac{1}{C} =$ » »
Tri »	$k\,C^3$	$\frac{1}{C^2} =$ » »
Multi »	$k\,C^n$	$\frac{1}{C^{n-1}} =$ » »

Influence de la température sur la constante de vitesse.

$$\frac{d.\ log.\ k}{d.\ T} = \frac{A}{T^2} + B.$$

Équilibre homogène.

$$K = \frac{k_{,}}{k_{,,}} = \frac{C_{,,}^{n_{,,}}}{C_{,}^{n_{,}}} \quad \text{et} \quad \frac{d.\ log._n K}{d.\ T} = \frac{q}{2\ T^2}.$$

Équilibre hétérogène.

Les relations sont identiques aux précédentes:

$$K = \frac{C_{,,}^{n_{,,}}}{C_{,}^{n_{,}}} \quad \text{et} \quad \frac{d.\ log._n K}{d.\ T} = \frac{q}{2\ T^2};$$

seulement $n_{,}$ et $n_{,,}$ ne se rapportent qu'aux corps qui ne sont pas condensés en partie.

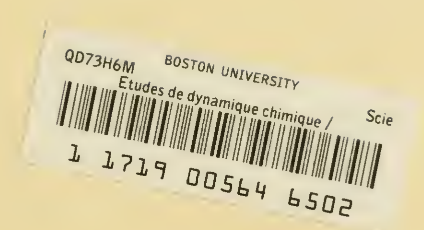
Travail de l'affinité et force électromotrice.

$$A = q\ \frac{P - T}{P}.$$

ADDITION.

J'ajoute aux résultats du Chap. V, pag. 107, les constantes de vitesse dans la saponification des éther ethyliques, déterminées en commun avec M. Reicher:

TEMPÉRATURE.	ÉTHER.	BASE.	CONST. DE VITESSE.
10°	Acétique	Soude	2,356
"	"	Potasse	2,343
"	"	Chaux	2,329
"	"	Strontiane	2,248
"	"	Baryte	2,178
"	"	Ammoniaque	0,011
15°	Acétique	Soude	3,204
"	Propionique	"	2,815
"	Butyrique	"	1,702
"	Isobutyrique	"	1,731
"	Valérianique	"	0,613
"	Benzoïque	"	0,842



DO NOT REMOVE
CHARGE SLIP FROM THIS POCKET
TURN BOOK
STAFF MEMBER





BOSTON UNIVERSITY LIBRARIES
771 Commonwealth Ave.
Boston, Mass. 02215

